

**PRODUKTE AUS UMSETZUNGEN VON
LITHIUM-TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDRAZID
SOWIE BIS(TRIMETHYLSILYL)DIIMIN
MIT EINIGEN NICHTMETALLHALOGENIDEN
UND -CHALKOGENIDEN**

Gerhard Hübler

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PRODUKTE AUS UMSETZUNGEN VON
LITHIUM-TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDRAZID
SOWIE BIS(TRIMETHYLSILYL)DIIMIN
MIT EINIGEN NICHTMETALLHALOGENIDEN UND -CHALKOGENIDEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerhard Hübler
aus
Auernheim

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 10. 1977

Die Experimente zu der vorliegenden Arbeit wurden von April 1973 bis Mai 1977 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Nils Wiberg

durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich für die erfahrene Förderung der Untersuchungen durch viele Anregungen.

Dank gilt meinen Kollegen für ihre Kameradschaft, für ihren Rat und für ihre Hilfsbereitschaft. Für zeitweise Mitarbeit danke ich Frau Eva Rinberger.

Den Angestellten des Instituts, die durch ihre Messungen zum Gelingen der Arbeit beitrugen, möchte ich meinen Dank aussprechen: Herrn Dr. Bachhuber und Frau Ewald für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Hanatschek für Messungen am IR-Gerät, Frl. Jontczak für Molekulargewichtsbestimmungen, Herrn Mayer für die Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren, Frau Moser, Herrn Schönauer und Herrn Schulz für die Durchführung von Elementaranalysen, Herrn Rumann für die Aufnahme von Raman-Spektren, Herrn Dr. Wrackmeyer für die Vermessung von ^{14}N - und ^{19}F -NMR-Spektren und insbesondere Frau Ziegleder für die Aufnahme von ungezählten ^1H -NMR-Spektren. Herrn Ochs, Herrn Lenke und Herrn Giesa danke ich für Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.

Besonders bedanke ich mich beim Freistaat Bayern für die Gewährung eines Stipendiums nach dem Graduiertenförderungsgesetz und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zeitweilige finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

LiTrSH	Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
BSD	Bis(trimethylsilyl)diimin
Li ₂ BSH	Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid
R	Organylrest
X	funktioneeller Rest
Ar	Aryl
Me	Methyl
Et	Ethyl
nBu	n-Butyl
Ph	Phenyl
Tol	Tolyl
Mes	Mesityl
Tos	p-Toluolsulfonyl
M	Alkalimetall
M'	Nebengruppenmetall
B	Base
Fp.	Festpunkt
Kp.	Kondensationspunkt
Sbp.	Sublimationspunkt
Zers.p.	Zersetzungspunkt
Lsgm.	Lösungsmittel
ΔT	Wärmezufuhr
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum
Mol.-Gew.	Molekulargewicht
osm.	osmometrisch
MS	massenspektrometrisch
m/e	relative Masseneinheiten
m*	metastabiler peak
rel. Int.	relative Intensität
Verf.	Verfahren
Lit.	Literatur
Kap.	Kapitel

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Theoretischer Teil	3
1. Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)- hydrazid sowie Bis(trimethylsilyl)diimin mit einigen Nichtmetallverbindungen R_nEY ($E = H,$ $C, P, S, Hal; Y = Hal, Chalk.$)	3
1.1. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Nicht- metallverbindungen des Typs R_nE-Y (einfach gebundenes Y)	4
1.1.1. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Wasser- stoffverbindungen $H-Y$	5
1.1.2. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Kohlen- stoffhalogeniden R_nC-Hal	6
1.1.2.1. Umsetzungen von LiTrSH, Li_2BSH sowie BSD mit Carbonylhalogeniden $RCOCl$ und verwandten Verbindungen	6
1.1.2.2. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Halo- genmethanen und verwandten Verbindungen	10
1.1.2.3. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Perha- logenmethanen	13
1.1.2.4. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Perha- logenethanen	16
1.1.3. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Phosphorhalogeniden R_nP-Hal	17
1.1.4. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Schwe- felhalogeniden R_nS-Hal	18
1.1.4.1. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Sulfonyl- und Sulfinylhalogeniden	18
1.1.4.2. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Sulfenyl- halogeniden	20

	Seite
B.1.1.5.	Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Halogenverbindungen Hal-Y 24
1.2.	Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Nichtmetallverbindungen des Typs $R_nE=Y$ (doppelt gebundenes Y) 26
1.2.1.	Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Kohlenstoffdoppelbindungssystemen 27
1.2.1.1.	Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Carbonylverbindungen 27
1.2.1.2.	Umsetzungen von LiTrSH, Li_2BSH sowie BSD mit Kohlendioxid und CO_2 -Derivaten 28
1.2.2.	Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Schwefeldioxid und SO_2 -Derivaten 34
1.2.3.	Umsetzungen von BSD mit Phosphorverbindungen $R_nP=Y$ 37
1.3.	Anhang zum Kapitel 1: Spezifische Oxidation von LiTrSH zu BSD 39
2.	Charakterisierung einiger Produkte der in Kapitel 1 beschriebenen Umsetzungen 43
2.1.	Derivate von Bis(trimethylsilyl)hydrazin des Typs $(Me_3Si)_2N-N=ER_n$ 44
2.1.1.	Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs $(Me_3Si)_2N-N=CX_2$ 45
2.1.1.1.	Allgemeines 45
2.1.1.2.	Darstellung 46
2.1.1.3.	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften 47
2.1.1.4.	Chemische Eigenschaften 50
2.1.1.4.1.	Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddihalogenide als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von $(Me_3Si)_2N-N\equiv C$ und $(Me_3Si)_2N-N=C=S$ 50

	Seite
B.2.1.1.4.2. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α -sul- faryl- α -halogenide als Zwischenverbindun- gen für den Übergang $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C} \rightarrow$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	51
2.1.2. Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{P}(=\text{NR})\text{R}'$.	53
2.1.2.1. Allgemeines	53
2.1.2.2. Darstellung	53
2.1.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigen- schaften	54
2.1.2.4. Chemische Eigenschaften	54
2.1.3. Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$	54
2.1.3.1. Allgemeines	54
2.1.3.2. Darstellung	55
2.1.3.3. Physikalische und spektroskopische Eigen- schaften	55
2.1.3.4. Chemische Eigenschaften	56
2.2. Derivate von Tris(trimethylsilyl)hydrazin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{ER}_n$	58
2.2.1. Tris(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{CR}_n$	60
2.2.1.1. Allgemeines	60
2.2.1.2. Darstellung	60
2.2.1.3. Physikalische und spektroskopische Eigen- schaften	62
2.2.1.4. Chemische Eigenschaften	65
2.2.1.4.1. Thermolysen	65
2.2.1.4.2. Reaktionen am Organylrest	67
2.2.2. Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxyl- hydrazin und weitere Tris(trimethylsilyl)- hydrazinosulfane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{SR}_n$	68
2.2.2.1. Allgemeines	68
2.2.2.2. Darstellung	68

	Seite
B.2.2.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften	70
2.2.2.4. Chemische Eigenschaften	72
2.2.2.4.1. Thermolysen	73
2.2.2.4.2. Reaktivität	74
2.2.2.5. Abschließende Bemerkung zu silylierten Hydrazinosulfanen	76
2.3. Derivate von Bis(trimethylsilyl)amin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$	77
2.3.1. Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin und weitere Bis(trimethylsilyl)aminosulfan-Derivate $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-R}_n$	78
2.3.1.1. Allgemeines	78
2.3.1.2. Darstellung	79
2.3.1.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften	80
2.3.1.4. Chemische Eigenschaften	85
2.3.1.4.1. Thermolysen	85
2.3.1.4.2. Reaktionen unter Spaltung der S-X-Bindung	87
2.3.1.4.3. Reaktionen unter Spaltung der N-S-Bindung	90
2.3.1.4.4. Reaktionen unter Spaltung der N-Si-Bindungen	90
2.3.2. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid	91
2.3.2.1. Allgemeines	91
2.3.2.2. Darstellung	93
2.3.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften	94
2.3.2.4. Chemische Eigenschaften	96
2.3.2.4.1. Thermolyse	97
2.3.2.4.2. α, α -Additionen (Oxidationen)	98
2.3.2.4.3. α, σ -Additionen (Cycloadditionen)	100
2.3.2.4.4. Silylgruppensubstitution	105
2.3.3. Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat	106
2.3.3.1. Allgemeines	106

	Seite
B.2.3.3.2. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	107
2.3.3.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften	108
2.3.3.4. Chemische Eigenschaften	109
2.3.3.4.1. Thermolyse	109
2.3.3.4.2. Reaktionen	112
2.3.4. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat	113
2.3.4.1. Allgemeines	113
2.3.4.2. Darstellung	114
2.3.4.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften	115
2.3.4.4. Chemische Eigenschaften	115
2.3.5. Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat	115
2.3.5.1. Allgemeines	115
2.3.5.2. Darstellung	116
2.3.5.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften	117
2.3.5.4. Chemische Eigenschaften	117
2.3.6. Zusammenfassende Übersicht über die Pseudohalogenderivate von Bis(trimethylsilyl)-amin	118
C. Experimenteller Teil	122
1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	122
1.1. Arbeitsmethoden	122
1.2. Meßmethoden	123
1.3. Analysenmethoden	125
1.4. Allgemeine Anmerkungen	125
2. Ausgangssubstanzen	125
2.1. Handelspräparate	125
2.2. Darstellung von Ausgangssubstanzen nach Literaturvorschriften	126
3. Beschreibung der Versuche	127

		Seite
C.3.	Beschreibung der Versuche	127
Vers.	1 Umsetzung von LiTrSH mit CH_2Br_2 (bzw. CHCl_3 bzw. CHBr_3 bzw. trans-ClHC=CHCl)	127
	2 Umsetzung von LiTrSH mit CH_2Cl_2	127
	3 Umsetzung von LiTrSH mit Benzoylchlorid	129
	4 Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)amino-isocyanid-C-trimethylsiloxy-C-phenyl	130
	5 Photolyse von Bis(trimethylsilyl)amino-isocyanid-C-trimethylsiloxy-C-phenyl	130
	6 Umsetzung von LiTrSH mit Oxalylchlorid	131
	7 Umsetzung von LiTrSH mit Phosgen	132
	8 Hydrolyse von 1-Trimethylsilyl-3-trimethylsiloxy-4-bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triazolinon(5)	134
	9 Umsetzung von Li_2BSH mit Phosgen	135
	10 Umsetzung von Li_2BSH mit Thiophosgen	135
	11 Umsetzung von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CBr}_2$	136
	12 Umsetzung von BSD mit Phosgen	137
	13 Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CBr}_2$	137
	14 Umsetzung von LiTrSH mit $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$	138
	15 Umsetzung von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$	138
	16 Umsetzung von BSD mit CH_2Br_2	139
	17 Umsetzung von BSD mit $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$	141
	18 Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$	141
	19 Umsetzung von BSD mit Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanid- α -trichlormethansulfenyl- α -chlorid (Molverhältnis 2 : 1)	141
	20 Umsetzung von LiTrSH mit CCl_4	142
	21 Umsetzung von LiTrSH mit CBr_4	144
	22 Umsetzung von LiTrSH mit CI_4	145
	23 Umsetzung von LiTrSH mit CFCl_3	145
	24 Umsetzung von BSD mit CBr_4	147
	25 Umsetzung von BSD mit CI_4	148
	26 Umsetzung von BSD mit CBr_2F_2	149
	27 Umsetzung von BSD mit CFCl_3	150

		Seite
C.3.	Beschreibung der Versuche	
Vers.	28 Umsetzung von LiTrSH mit $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$	151
	29 Umsetzung von BSD mit $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$	152
	30 Umsetzung von LiTrSH mit PCl_3	152
	31 Umsetzung von LiTrSH mit SOCl_2	153
	32 Umsetzung von LiTrSH mit SCl_2	155
	33 Thermolyse von Hexakis(trimethylsilyl)- dihydrazinosulfan	157
	34 Umsetzung von LiTrSH mit S_2Cl_2	158
	35 Umsetzung von LiTrSH mit Me_2NSCl	159
	36 Umsetzung von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{Br}$	160
	37 Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)amino- sulfenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin	162
	38 Umsetzung von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$	162
	39 Umsetzung von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{S}-\text{Br}$	163
	40 Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{Br}$	163
	41 Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{S}-\text{Br}$	165
	42 Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$	165
	43 Umsetzung von BSD mit Me_2NSCl	166
	44 Umsetzung von BSD mit SCl_2	167
	45 Umsetzung von LiTrSH mit Bromcyan	168
	46 Umsetzung von BSD mit Bromcyan	169
	47 Umsetzung von LiTrSH mit Methyläthylketon	169
	48 Umsetzung von BSD mit Benzil	169
	49 Umsetzung von BSD mit Oxalylchlorid	170
	50 Umsetzung von LiTrSH mit Kohlendioxid	171
	51 Thermolyse von Lithium-tris(trimethyl- silyl)hydrazincarboxylat	172
	52 Umsetzung von LiTrSH mit COS	172
	53 Thermolyse von Lithium-tris(trimethyl- silyl)hydrazinthiocarboxylat	173
	54 Umsetzung von LiTrSH mit CS_2	173
	55 Thermolyse von Lithium-tris(trimethyl- silyl)hydrazindithiocarboxylat	174
	56 Umsetzung von LiTrSH mit $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}$	175

C.3. Beschreibung der Versuche

Vers.	57	Thermolyse von N-Lithium-N-p-toluol-sulfonyl-N',N'',N'''-tris(trimethylsilyl)-thiosemicarbazid	176
	58	Umsetzung von LiTrSH mit $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$	177
	59	Thermolyse von N-Lithium-N-benzolsulfonyl-N',N'',N'''-tris(trimethylsilyl)-semicarbazid	178
	60	Umsetzung von LiTrSH mit Phenylisocyanat und Me_3SiCl	178
	61	Umsetzung von Li_2BSH mit Kohlendioxid	179
	62	Umsetzung von Li_2BSH mit Carbonylsulfid	180
	63	Umsetzung von Li_2BSH mit CS_2	180
	64	Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazinthiocarboxylat mit Me_3SiCl	181
	65	Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazindithiocarboxylat mit Me_3SiCl	181
	66	Umsetzung von BSD mit Carbonylsulfid	182
	67	Umsetzung von BSD mit Schwefelkohlenstoff	182
	68	Gaschromatographische Trennung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	186
	69	Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazolinthion	187
	70	Photolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazolinthion	187
	71	Umsetzung von LiTrSH mit Schwefeldioxid und Me_3SiCl	188
	72	Umsetzung von LiTrSH mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$	188
	73	Umsetzung von LiTrSH mit $\text{PhN}=\text{S}=\text{O}$	189
	74	Umsetzung von LiTrSH mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$	191
	75	Umsetzung von LiTrSH mit $\text{PhN}=\text{S}=\text{NPh}$	191
	76	Thermolyse von N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)thiohydroxylamin	193
	77	Umsetzung von BSD mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$	194
	78	Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{OSiMe}_3$	195

		Seite
C.3.	Beschreibung der Versuche	
Vers. 79	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-OSiMe}_3$ mit BrCN	195
80	Umsetzung von BSD mit PhN=S=O	196
81	Thermolyse von Trimethylsiloxysulphenyl-phenyl-trimethylsilylamin	197
82	Umsetzung von BSD mit $\text{Ph-SO}_2\text{-N=S=O}$	198
83	Thermolyse von Trimethylsiloxysulphenyl-trimethylsilyl-benzolsulfonylamid	198
84	Umsetzung von BSD mit $\text{Me}_3\text{SiN=S=NSiMe}_3$	199
85	Umsetzung von BSD mit PhN=S=NPh	200
86	Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=NSiMe}_3$	201
87	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CCl}_2$ mit nBuLi	203
88	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}_2$	204
89	Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazinthiocarboxylat mit Me_3SiCl	205
90	Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazinthiocarbonsäure-trimethylsilylester	206
91	Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazindithiocarboxylat mit Me_3SiCl	206
92	Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazindithiocarbonsäure-trimethylsilylester	208
93	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazinthiocarbonsäure-trimethylsilylester mit Lithiummethyl	209
94	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazindithiocarbonsäure-trimethylsilylester mit Lithiumbutyl	209
95	Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazincarbonsäure-trimethylsilylester	210
96	Umsetzung von LiTrSH mit PhS-SPh	210
97	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SSiMe}_3$ mit Brom	212
98	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-S-N(SiMe}_3)_2$ mit Brom	212

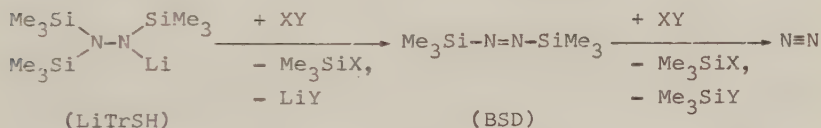
C.3. Beschreibung der Versuche

Vers. 99	Umsetzung des Gemischs von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazino-disulfan und -monosulfan mit Brom	214
100	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SBr}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	214
101	Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$	215
102	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ mit Brom	216
103	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ mit SCl_2	216
104	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ mit Me_2NSCl	217
105	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$	218
106	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ mit BrCN	218
107	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Brom	221
108	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	221
109	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ mit LiMe	222
110	Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$	222
111	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Chlor	223
112	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Brom	223
113	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Iod	224
114	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Cl_3CSCl	224
115	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Me_2NSCl	225
116	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit SCl_2	227
117	Thermolyse von Bis(bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanidchlorid)-C,C'-thian	228
118	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit S_2Cl_2	230
119	Thermolyse von Bis(bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanidchlorid)-C,C'-dithian	231
120	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Schwefel	232
121	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit CO_2	233
122	Thermolyse von 2,4-Bis(trimethylsilyl)- Δ^2 1,3,4-oxadiazolin-5-on	234

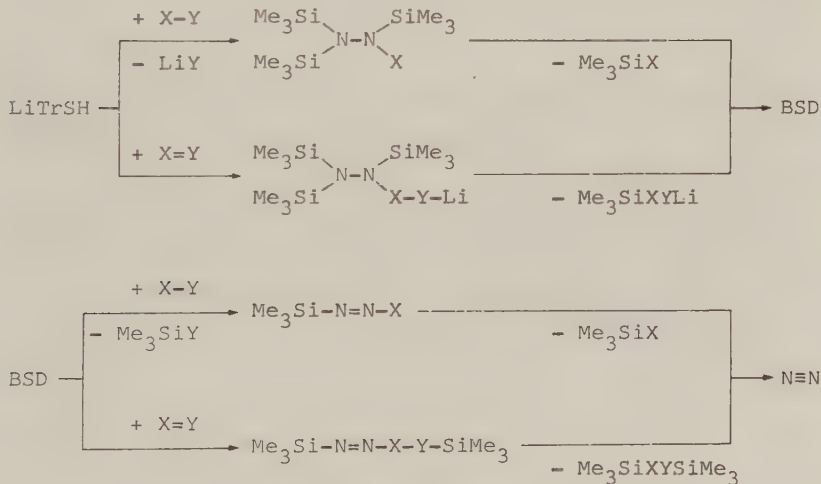
	Seite
C.3. Beschreibung der Versuche	
Vers. 123 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit CS_2	235
124 Thermolyse von 2,4-Bis(trimethylsilyl)- - Δ^2 1,3,4-thiadiazolin-5-thion	236
125 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	237
126 Thermolyse von 1,3-Bis(trimethylsilyl)- -4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4- triazolin-5-thion	238
127 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$	238
128 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit SO_2	239
129 Thermolyse von 3,5-Bis(trimethylsilyl)- - Δ^4 1-oxa-2-thia-3,4-diazolin-2-on	240
130 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$	241
131 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$	242
132 Umsetzung von Dilithium-bis(trimethyl- silyl)hydrazindithiocarboxylat mit SOCl_2	242
133 Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	243
134 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ mit BSD	246
135 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ mit Imidazol	246
136 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ mit S_2Cl_2	247
D. Anhang: Schwingungsspektren einiger Ver- bindungen	248
Tabelle 22: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	249
Tabelle 23: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CXX}'$ ($\text{X}, \text{X}' =$ H, Hal)	250
Tabelle 24: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$	252
Tabelle 25: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$	253
Tabelle 26: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	254
E. Zusammenfassung der Ergebnisse	255
F. Literaturverzeichnis	262

A. Einleitung und Aufgabenstellung

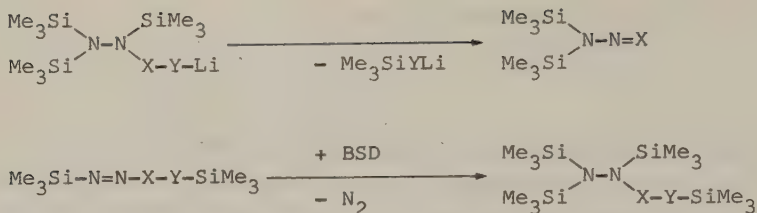
Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (LiTrSH), das aus Tris(trimethylsilyl)hydrazin und Lithiumbutyl leicht zugänglich ist¹⁾, läßt sich oxidativ in Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) bzw. darüber hinaus in molekularen Stickstoff überführen (XY = Oxidationsmittel)²⁾:



Die Oxidation könnte folgendermaßen über einen Substitutions- und Eliminierungsschritt ablaufen:



Darüber hinaus war, ausgehend von Zwischenprodukten der Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit X=Y, an die Bildung von "Nebenprodukten" zu denken gemäß



Um Näheres über den Ablauf der Umsetzungen von LiTrSH und BSD mit XY zu erfahren, wurde mir die Aufgabe gestellt, sowohl LiTrSH als auch BSD mit einer Reihe von Nichtmetallhalogeniden und -chalkogeniden $\text{XY} = \text{R}_n\text{EY}$ (Nichtmetalle $\text{E} = \text{H}, \text{C}, \text{P}, \text{S}, \text{Halogene und Chalkogene}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{S}$) umzusetzen. Tatsächlich wurde das oben skizzierte Reaktionsschema in seiner Grundkonzeption in vielen Fällen bestätigt, und es konnten als Produkte eine Reihe - zum Teil neuartiger - Nichtmetallverbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{X}$, $\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{X}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{XYLi}$, $\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{XYSiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{X}$, $\text{Me}_3\text{SiXYSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{XYSiMe}_3$ isoliert und charakterisiert werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich dementsprechend folgendermaßen: Zunächst werden in einem ersten Kapitel Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Nichtmetallverbindungen $\text{R}_n\text{E}-\text{Y}$ bzw. $\text{R}_n\text{E}=\text{Y}$ beschrieben. Ein zweites Kapitel befaßt sich anschließend mit der Charakterisierung einiger neuer, über die beschriebenen Umsetzungen erhaltener Produkte (Derivate von Bis(trimethylsilyl)hydrazin, von Tris(trimethylsilyl)hydrazin und von Bis(trimethylsilyl)amin.

B. Theoretischer Teil

1. Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (LiTrSH) sowie Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) mit einigen Nichtmetallverbindungen R_nEX ($E = H, \text{Hal}, S, P, C$)

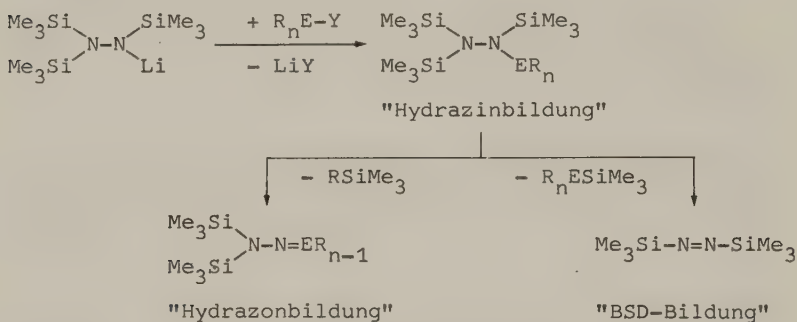
Alkalimetallhydrazide H_3N_2M erwiesen sich als wertvolle Reagenzien in der organischen Chemie³⁾. Der experimentelle Einsatz ist aber aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindungen in den gebräuchlichen organischen Medien sowie der extremen Instabilität der Verbindungen gegen Luft (Explosion) und Wasser sehr erschwert. In der anorganischen Chemie sind Reaktionen von H_3N_2M bisher noch unbekannt.

Das den Alkalimetallhydraziden chemisch verwandte Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid ist in aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, unter Schutzgasatmosphäre gut handhabbar und - wie sich schnell herausstellte - erstaunlich reaktionsfreudig. Erste Untersuchungen ergaben, daß LiTrSH, das als Modellverbindung für Alkalimetallhydrazide angesehen werden kann, mit XY zu Elementhydraziden abreagiert ("Hydrazid-Reagenz")⁴⁻⁹⁾.

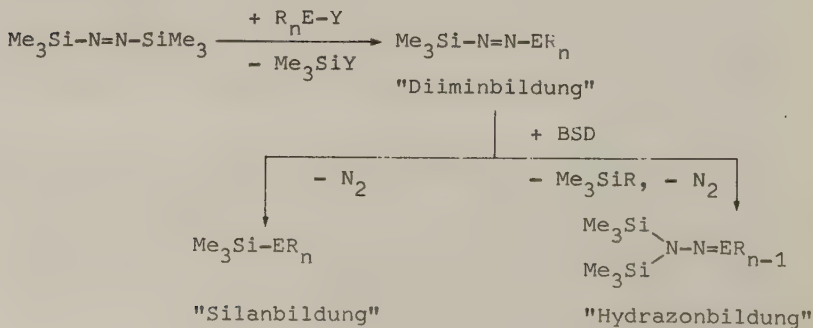
In entsprechender Weise kann das einigermaßen thermostabile Bis(trimethylsilyl)diimin als Modellsubstanz für den nur schwer faßbaren, hochreaktiven Diimin-Grundkörper¹⁰⁾ angesehen werden. Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen von BSD sind somit als Modellreaktionen des Diimins zu werten.

1.1. Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (LiTrSH) sowie Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) mit Nichtmetallverbindungen des Typs R_nE-Y (einfach gebundenes Y)

Die Umsetzungen von LiTrSH mit Nichtmetallverbindungen des Typs R_nE-Y wurden in der Hoffnung auf Bildung von Nichtmetallhydrazinen des Typs $R_nE-N(SiMe_3)-N(SiMe_3)_2$ bzw. von Hydrazonen oder BSD als Folgeprodukten dieser Hydrazine durchgeführt (Abspaltung von $RSiMe_3$ oder von R_nESiMe_3 aus $R_nE-N_2(SiMe_3)_3$).



Die Umsetzungen von BSD mit R_nE-Y sollten andererseits zu Nichtmetalldiimininen des Typs $R_nE-N=N-SiMe_3$ bzw. zu $R_nE-SiMe_3$ oder $R_{n-1}E=N-N(SiMe_3)_2$ als Folgeprodukte einer Thermolyse der Azoverbindung oder einer Reaktion der Azoverbindung mit BSD führen.



1.1.1. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Wasserstoffver-
bindungen H-Y ($R_nE = H$ in R_nE-Y)

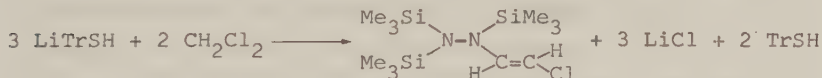
Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid wirkt, wie bereits aus anderen Untersuchungen bekannt ist, als starke Base und vermag selbst mit schwachen Basen nach



unter Protonenabstraktion zu reagieren. Man beobachtet "Hydrazinbildung" (Bildung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin). Hier wurden als Säuren Haloforme HCHal_3 und Methylenhalogenide H_2CHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) eingesetzt, die bereits bei tiefer Temperatur mit LiTrSH unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und (zum Teil schwarzen) Folgeprodukten von LiCHal_3 bzw. LiCHHal_2 abreagieren (Versuch 1). Nur im Falle der Umsetzung von LiTrSH mit Methylenchlorid in Ether wurde ein Folgeprodukt, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$, in etwa 20 %iger Ausbeute isoliert (Versuch 2). Da bekanntlich¹¹⁾ LiCHCl_2 nach



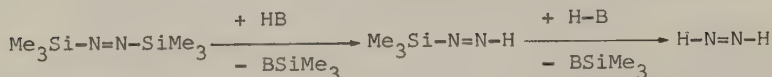
abreagieren kann, entsteht das gefundene Reaktionsprodukt möglicherweise analog etwa nach der Summengleichung



(Die Bildung des Produkts aus LiTrSH und sekundär gebildetem trans-1,2-Dichlorethylen wurde durch einen unabhängigen Versuch, der allein Tris(trimethylsilyl)hydrazin (TrSH) als Silylprodukt ergibt, ausgeschlossen. Versuch 1).

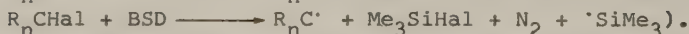
Auch Bis(trimethylsilyl)diimin vermag als Base gegenüber protonenaktiven Stoffen zu wirken, wenn diese nicht zu schwach

sauer reagieren (also nicht CHHal_3 , CH_2Hal_2 , aber H_2O , NH_3 usw.)¹²⁾:



1.1.2. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Kohlenstoffhalogeniden $\text{R}_n\text{C}-\text{Hal}$ ($\text{R}_n\text{E} = \text{R}_n\text{C}$, $\text{Y} = \text{Hal}$ in $\text{R}_n\text{E}-\text{Y}$)

LiTrSH und BSD reagieren mit Kohlenstoffhalogeniden $\text{R}_n\text{C}-\text{Hal}$. Die Umsetzungen verlaufen insbesondere bei hoher Oxidationsstufe des Kohlenstoffs, d.h. wenn die Liganden R elektronegatig (z.B. R = Halogene, Sauerstoff) sind, rasch. Dabei erwartet man nucleophile Substitutionsreaktionen, wobei - rein formal - der primäre Angriff der Nucleophile LiTrSH und BSD sowohl am Kohlenstoff als auch am Halogen als elektrophilem Zentrum erfolgen kann (über den ebenfalls möglichen Angriff am C-gebundenen Wasserstoff als elektrophilem Zentrum vgl. Kap. 1.1.1.). Möglich erscheinen auch Reaktionen von LiTrSH und BSD mit R_nCHal , die unter primärer Radikalbildung verlaufen



Alle drei Möglichkeiten sind offenbar bei Umsetzungen von LiTrSH und BSD mit Carbonylhalogeniden sowie Polyhalogenalkanen und verwandten Verbindungen verwirklicht.

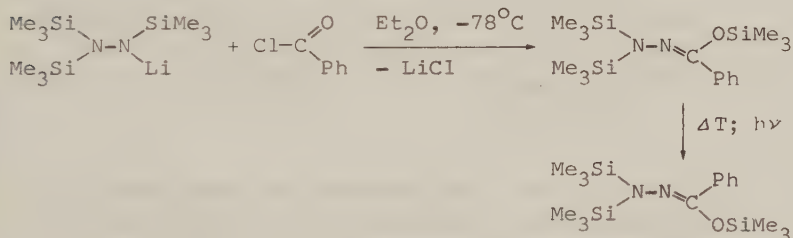
1.1.2.1. Umsetzungen von LiTrSH, Li_2BSh sowie BSD mit Carbonylhalogeniden RCOCl und verwandten Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden umgesetzt (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an):

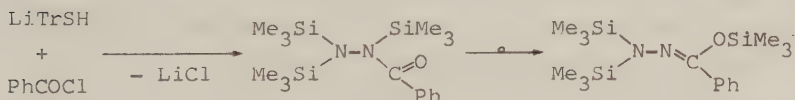
Edukte	LiTrSH	Li ₂ BSH	BSD
PhCOCl	3		
ClOC-COCl	6		49
ClCOCl	7	9	12
ClCSCl		10	
(Me ₃ Si) ₂ N-N=CBr ₂	11		13

Als Reaktionsergebnis beobachtet man im Falle von LiTrSH-Reaktionen "Hydrazonbildung" bzw. "BSD-Bildung" und im Falle von BSD-Reaktionen "Silanbildung".

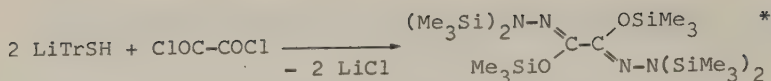
Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid setzt sich mit Benzoylchlorid (Versuch 3) gemäß



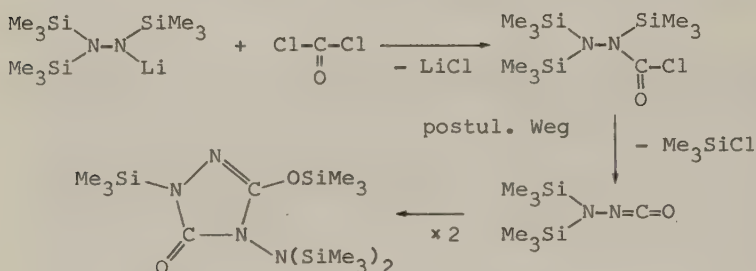
zum Hydrazon um, das sich thermisch und photochemisch bis zu einem Gleichgewicht in sein Konfigurationsisomeres umwandeln läßt (Versuche 4 und 5). Die Bildung des Hydrazons ist über folgenden Reaktionsmechanismus verständlich:



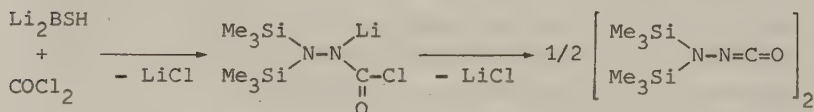
Entsprechend Benzoylchlorid - jedoch zweimal - reagiert Oxalylchlorid mit LiTrSH zum Doppelhydrazon ab (Versuch 6). Es bildet sich - wohl sterisch bedingt - nur ein Konfigurationsisomeres:



Auch Phosgen setzt sich analog zu Benzoylchlorid mit LiTrSH um (Versuch 7). Doch spaltet das entstehende Primärprodukt offenbar Trimethylchlorsilan ab unter Bildung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat, einem Pseudohalogendisilazan (vgl. Kap. 2.3.4.), das unter den Reaktionsbedingungen dimer anfällt:



Ganz entsprechend verläuft die Reaktion von Phosgen mit Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ (Li_2BSH). Die Ausbeute beträgt allerdings nur etwa 15 % (Versuch 9).

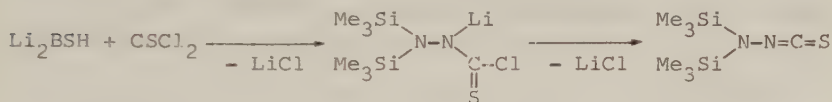


- * Die an zwei Beispielen beobachtete Me_3Si -Wanderung unter Bildung der Doppelbindung $-\text{E}=\text{C}-$ (hier $\text{E} = \text{N}$)



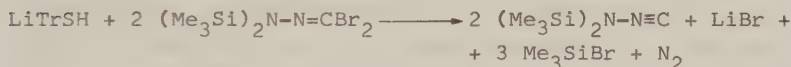
wurde für die höheren Stickstoff-Homologen Phosphor und Arsen zum Aufbau "ungewöhnlicher Doppelbindungen" genutzt^{13,14)}.

Setzt man Thiophosgen mit Li_2BSH um, so erhält man erwartungsgemäß das Thioanalogue, Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat, welches zum Unterschied von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat monomer isoliert werden kann (Versuch 10):

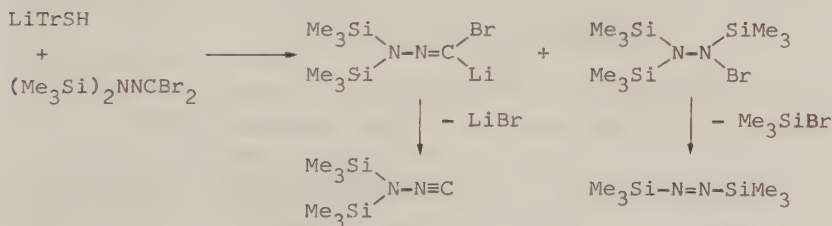


Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat wird in Kap. 2.3.3. zusammenfassend beschrieben.

Das mit Carbonylhalogeniden verwandte Hydrazon $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCBr}_2$ reagiert ebenfalls mit LiTrSH (Versuch 11). Doch verläuft die Reaktion - bedingt durch die leichte Reduzierbarkeit des Isoncyaniddihalogenids - auf eine neuartige Weise gemäß

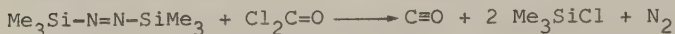


LiTrSH greift hier offenbar zunächst am Halogen an (vgl. hierzu auch Kap. 1.1.3.). Bei -50°C bildet sich neben Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid die Azoverbindung BSD, die erneut mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CCBr}_2$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ abreagieren kann (s. unten):

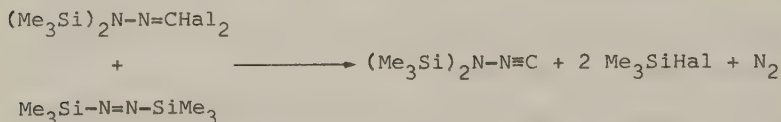


Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid wird in Kapitel 2.3.2. eingehend besprochen.

Bis(trimethylsilyl)diimin setzt sich mit Phosgen (Versuch 12) bereits bei tiefsten Temperaturen ($< -100^{\circ}\text{C}$) glatt um:



Ganz analog - allerdings erst bei viel höherer Temperatur - verlaufen die Umsetzungen von BSD mit Isocyaniddihalogeniden (Versuch 13):



Führt man für Hal = Br die Reaktion im abgeschlossenen Rohr bei 70°C durch, dann wird die BSD-Thermolyse¹⁵⁾ weitgehend (10 %) zurückgedrängt. Im Falle von Hal = Cl können unter den gleichen Bedingungen die Reaktionsprodukte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und Me_3SiCl im ^1H -NMR-Spektrum neben den dominierenden BSD-Thermolysprodukten gerade noch nachgewiesen werden.

Dagegen reagiert Oxalylchlorid als " α -Diketon" mit BSD (Versuch 49) unter Stickstoffentwicklung zu Bis(trimethylsiloxy)-dichlorethylen ab (Kap. 1.2.1.1.).

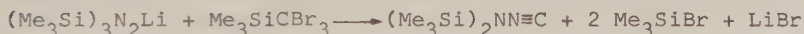
1.1.2.2. Umsetzungen von LiTrSH und BSD mit Halogenmethanen und verwandten Verbindungen

LiTrSH und BSD wurden mit folgenden Halogenmethanen umgesetzt (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an.):

Edukte	LiTrSH	BSD
HCHal ₃	Kap. 1.1.1.	
H ₂ CHal ₂	Kap. 1.1.1.	16
Me ₃ SiCBr ₃	14	17
(Me ₃ Si) ₂ CBr ₂	15	18
(Me ₃ Si) ₂ N ₂ C(Cl)SCCl ₃		19

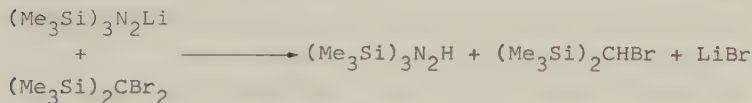
Dabei ergab sich insgesamt, daß LiTrSH rascher als BSD und Brommethane rascher als Chlormethane reagieren. Offenbar verlaufen die Reaktionen mit LiTrSH und BSD u.a. auch radikalisch, wie die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ in einigen Fällen anzeigt. Man beobachtet "Hydrazinbildung" und "Hydrazonbildung".

Lithium-tris(trimetnylsilyl)hydrazid reagiert mit den Di- und Trihalogenmethanen H_2CHal_2 bzw. HCHal_3 - wie bereits berichtet (Kap. 1.1.1.) - unter Verbindungsdeprotonierung ab. Im Falle der silylierten Methylenhalogenide bzw. Haloforme $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ ist eine Deprotonierung ausgeschlossen. LiTrSH setzt sich mit Trimethylsilyltribrommethan (Versuch 14) zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid um gemäß

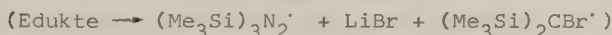


Dabei sind Einzelheiten über den Mechanismus unbekannt: Möglicherweise bildet sich durch eine radikalische Substitution (über Edukte $\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2' + \text{LiBr} + \text{Me}_3\text{SiCBr}_2'$) das Zwischenprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-CBr}_2\text{SiMe}_3$, das unter doppelter Me_3SiBr -Abspaltung in das N-Isocyanid übergeht.

Die Umsetzung von LiTrSH mit Bis(trimethylsilyl)dibrommethan (Versuch 15) erfolgt gemäß:

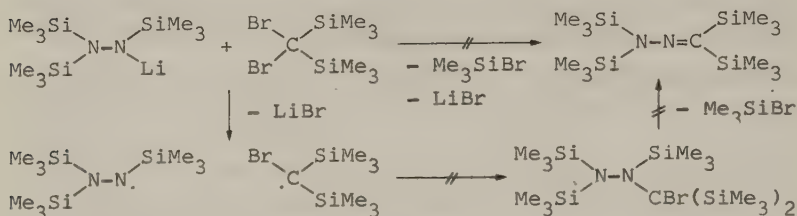


Aufgrund der Reaktionsprodukte wird auf eine radikalische Substitution geschlossen:



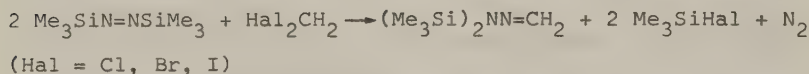
Das entstehende Radikalpaar abstrahiert aus seiner Umgebung Wasserstoff und geht so in Tris(trimethylsilyl)hydrazin und Bis(trimethylsilyl)brommethan über. Die ursprüngliche

Syntheseidee, auf diesem Weg ein Hydrazon von Bis(trimethylsilyl)keton darzustellen, konnte nicht verifiziert werden:



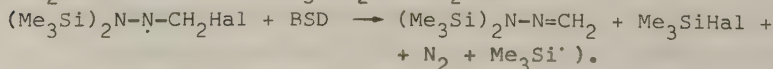
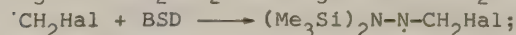
(Offenbar unterbleibt eine Radikalvereinigung unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ aus sterischen Gründen.)

Bis(trimethylsilyl)diimin reagiert mit Methylenhalogeniden (Versuch 16) gemäß



Da die Reaktion erst bei oder oberhalb Raumtemperatur einsetzt, tritt die Thermolyse von BSD je nach dem Halogen mehr oder weniger in Konkurrenz. Für Hal = Cl wird die Reaktion bei 70°C zu etwa 10 % beobachtet. Bei der Umsetzung mit H_2CBr_2 (ebenfalls bei 70°C) kann die Hydrazonausbeute auf etwa 90 % gesteigert werden (Bei der Reaktionstemperatur 20°C fallen die Thermolyseprodukte von BSD zu etwa 45 % an.). Die Reaktion mit H_2Cl_2 bei 20°C liefert nahezu quantitativ das Hydrazon, das allerdings bei der Aufarbeitung in Gegenwart von gebildetem Me_3SiI zerstört wird.

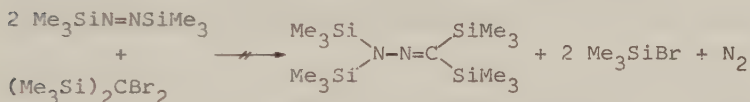
Über den Reaktionsmechanismus kann vorläufig noch wenig gesagt werden. Denkbar wäre eine radikalische Reaktion, da die gleichzeitig einsetzende BSD-Thermolyse ebenfalls radikalisch abläuft¹⁵⁾ (z.B. $\text{BSD} \rightarrow \text{u.a. Me}_3\text{Si}^\cdot$;



BSD setzt sich mit $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ (Versuch 17) zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ bei 20°C um (Nebenreaktion BSD-Thermolyse):

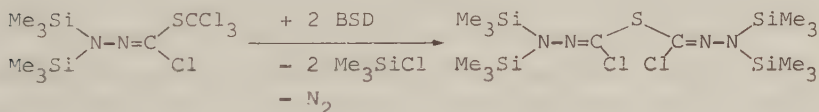


Die Hoffnung, BSD würde sich mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ (Versuch 18) zum Hydrazon von Bis(trimethylsilyl)keton umsetzen gemäß



erfüllte sich nicht. Dagegen entsteht vermutlich in einer mit der BSD-Thermolyse konkurrierenden Radikalreaktion laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ und Me_3SiBr .

BSD setzt sich mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α -trichlormethansulfenyl- α -chlorid (Kap. 2.3.2.) gemäß



zu der gleichen Verbindung um, die bei der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit Schwefeldichlorid gebildet wird (vgl. Kap. 2.3.2.) (Versuch 19).

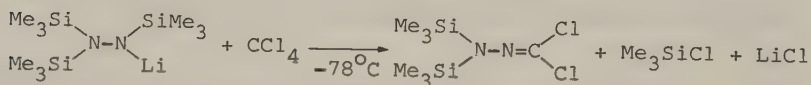
1.1.2.3. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Perhalogenmethanen

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid und Bis(trimethylsilyl)-diimin wurden mit folgenden Perhalogenmethanen umgesetzt (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an):

Edukte	LiTrSH	BSD
CCl_4	20	l.c.16
CBr_4	21	24
Cl_4	22	25
CBr_2F_2		26
CCl_3F	23	27

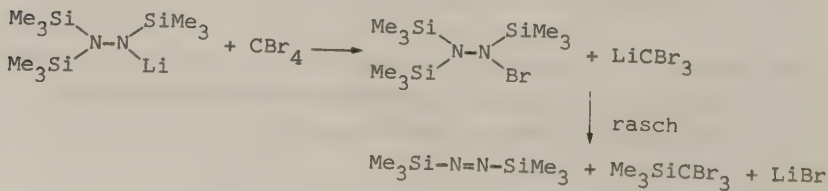
Man beobachtet vorwiegend "Hydrazonbildung", daneben "BSD-Bildung".

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid reagiert mit CCl_4 (Versuch 20) bei -78°C quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid, der Ausgangssubstanz zur präparativen Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid (vgl. Kap. 2.3.2.):



(Bei höheren Reaktionstemperaturen erhält man wegen der Reaktivität von LiTrSH gegenüber $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl}_2$ Nebenprodukte wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$). Vermutlich bildet sich durch (radikalische?) Substitutionsreaktion intermediär Trichlor-methyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CCl}_3$, das sich unter Me_3SiCl -Abspaltung stabilisiert.

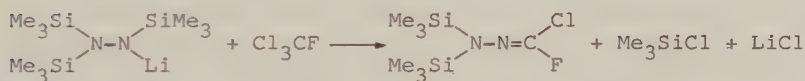
Zum Unterschied von CCl_4 reagiert CBr_4 mit LiTrSH unter Bildung von LiBr, BSD und $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ (Versuch 21). Offenbar greift LiTrSH diesmal nucleophil an Brom unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Br}$ an, das seinerseits rasch zerfällt:



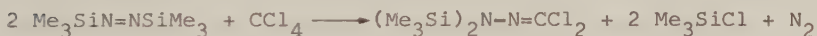
Mit CBr_4 wurde somit eines der wenigen spezifischen Oxidationsmittel für die Überführung von LiTrSH in BSD gefunden (vgl. Kap. 1.3.). Die Isolierung des entstandenen BSD ist aber schwierig, da bei der Sublimationstemperatur des Silyldiimins Trimethylsilyltribrommethan mit BSD langsam abreagiert (Kap. 1.1.2.2.).

LiTrSH setzt sich mit Cl_4 in unübersichtlicher Weise zu mehreren Produkten um (hauptsächlich Tris(trimethylsilyl)hydrazin und Trimethyliodsilan) (Versuch 22).

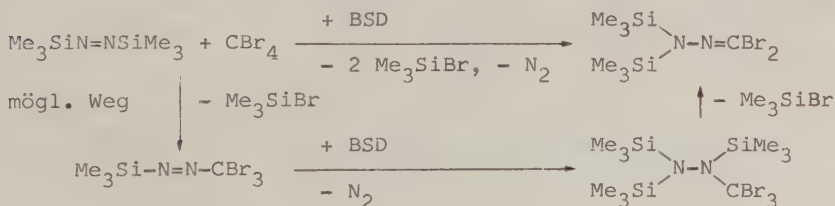
Bei der Umsetzung von LiTrSH mit dem einzigen eingesetzten, gemischt perhalogenierten Methan CFCl_3 (Versuch 23) entsteht - in Analogie zum CCl_4 -Ansatz - Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-fluoridchlorid:



Bis(trimethylsilyl)diimin reagiert mit CCl_4 im Molverhältnis 2 : 1 bei -50°C glatt unter Disproportionierung zu einem Hydrazinderivat und Stickstoff¹⁶⁾:



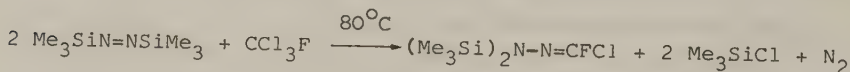
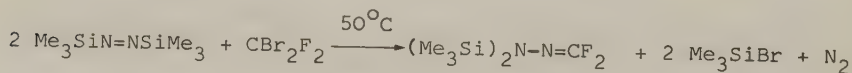
Ganz analog führt die Umsetzung von BSD mit CBr_4 (Versuch 24) zunächst zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddibromid. Aus den Edukten dürfte unter Me_3SiBr -Abspaltung als instabile Zwischenstufe ein Organylsilyldiimin entstehen, das in einem zweiten Schritt durch BSD silyliert wird. Das stabile Endprodukt bildet sich durch abschließende β -Eliminierung von Me_3SiBr :



Da einerseits die Reaktion erst ab -20°C einsetzt und andererseits das entstandene Isocyaniddibromid im Gegensatz zur entsprechenden Chlorverbindung ebenfalls ab -20°C mit BSD zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid weiterreagiert (Kapitel 1.1.2.1.), erhält man bei der Umsetzung von BSD mit CBr_4 im Molverhältnis 2 : 1 ein Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$.

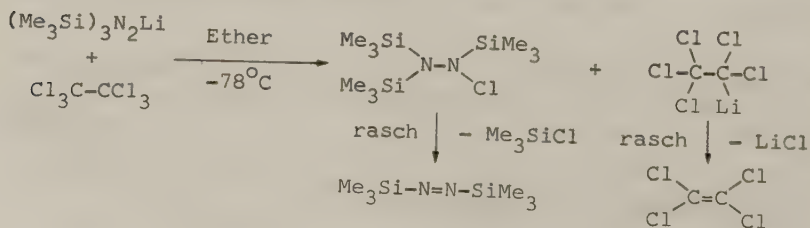
Ein Testversuch zeigt, daß sich BSD mit Cl_4 langsam umsetzt (Versuch 25). Neben den Thermolyseprodukten von BSD können als Reaktionsprodukte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ und Me_3SiI ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Die gemischt substituierten Perhalogenmethane CBr_2F_2 (Versuch 26) und CCl_3F (Versuch 27) reagieren nur langsam mit BSD. Die Umsetzungen werden deshalb bei $50 - 80^{\circ}\text{C}$ im geschlossenen Rohr durchgeführt, um die konkurrierende BSD-Thermolyse¹⁵⁾ weitgehendst zu unterdrücken:



1.1.2.4. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Perhalogenethanen

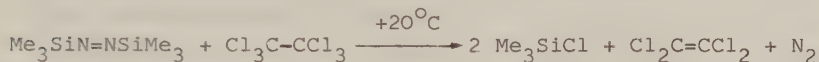
Zum Unterschied von Kohlenstofftetrachlorid vermag "Dikohlenstoffhexachlorid" (Hexachlorethan) Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid wohl auf folgendem Wege zu BSD zu oxidieren (vgl. Kap. 1.1.3.) (Versuch 28):



Die Bildung des als Nebenprodukt anfallenden Tris(trimethylsilyl)hydrazins könnte einer Radikalreaktion bei tiefer Temperatur zugeschrieben werden



Bis(trimethylsilyl)diimin reagiert erst bei $+20^\circ C$ mit Hexachlorethan (Versuch 29) nach folgender Summengleichung

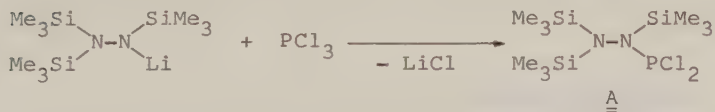


Untergeordnet (10 %) treten auch die typischen Thermolyseprodukte von BSD auf¹⁵⁾.

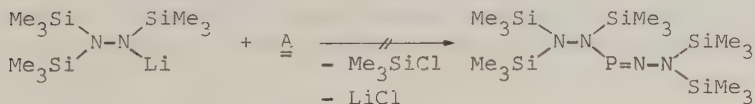
1.1.3. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Phosphorhalogeniden R_nP-Hal ($R_nE = R_nP$, $Y = Hal$ in R_nE-Y)

Einige Reaktionen von LiTrSH und insbesondere von BSD mit Phosphorhalogeniden wurden in einer früheren Doktorarbeit beschrieben⁷⁾.

Im Zuge dieser Untersuchungen erschien es interessant, die Möglichkeiten zur Synthese von Verbindungen mit zweifach koordiniertem, dreiwertigem Phosphor zu überprüfen. Dazu wurde LiTrSH mit PCl_3 zu Tris(trimethylsilyl)hydrazinodichlorphosphan umgesetzt (Versuch 30):



Eine Weiterhydrazidierung konnte bisher nicht verwirklicht werden (Es wurde immer Tris(trimethylsilyl)hydrazin gebildet.):



1.1.4. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Schwefelhalogeniden R_nS-Hal ($R_nE = R_nS$, $Y = Hal$ in R_nE-Y)

LiTrSH und BSD reagieren im allgemeinen rasch mit Schwefelhalogeniden R_nS-Hal unter Substitution des Halogens. Der Angriff der Nucleophile LiTrSH und BSD erfolgt bei Verbindungen mit Schwefel in niedriger Oxidationsstufe (Sulfenyl- und Sulfinylverbindungen) am Schwefel als elektrophilem Zentrum, bei Verbindungen mit Schwefel in höherer Oxidationsstufe (Sulfonylverbindungen) zusätzlich auch am Halogen als elektrophilem Zentrum.

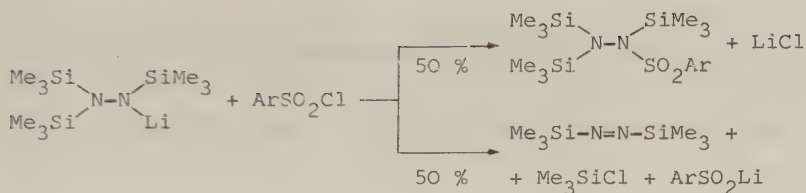
1.1.4.1. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Sulfonyl- und Sulfinylhalogeniden

Folgende Verbindungen wurden bisher umgesetzt (Die Zahl gibt die Versuchsnummer an.):

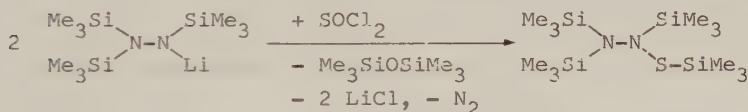
Edukte	LiTrSH	BSD
$ArSO_2Cl$	1.c. 2	
$ClSO_2Cl$		1.c.7
$ClSOCl$	31	1.c.7

Man beobachtet bei den LiTrSH-Reaktionen "Hydrazinbildung", "BSD-Bildung" und "Hydrazonbildung", bei den BSD-Reaktionen "Silanbildung".

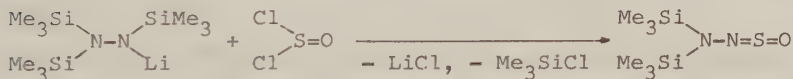
Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid setzt sich mit Arylsulfonsäurechlorid $Ar-SO_2-Cl$ ($Ar = Ph, Tol$) bei $-75^\circ C$ unter Bildung von BSD sowie Arylsulfonsäure-tris(trimethylsilyl)-hydrazid in etwa gleichen Mengen um²⁾. Im ersten Reaktionsfall greift LiTrSH wohl am Chlor an unter Bildung von $ArSO_2Li$ und $(Me_3Si)_3N_2Cl$, das seinerseits unter Me_3SiCl -Abspaltung in BSD übergeht, und im zweiten Reaktionsfall greift LiTrSH am Schwefel an.



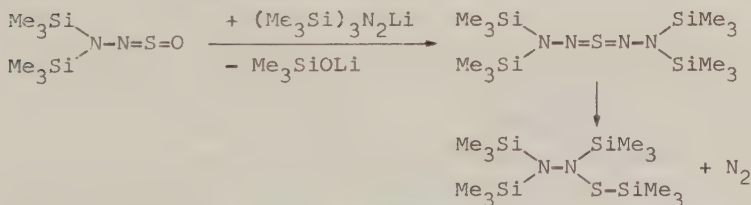
Die Reaktion von LiTrSH mit Thionylchlorid (Versuch 31) verläuft nach folgender Summengleichung unter Bildung von persilyliertem Thiohydroxylhydrazin (Als Nebenprodukt entsteht u.a. Tris(trimethylsilyl)hydrazin.):



Offensichtlich setzt sich LiTrSH mit SOCl_2 ähnlich wie mit COCl_2 (Kap. 1.1.2.1.) zunächst gemäß



unter Bildung von N-Sulfinyl-bis(trimethylsilyl)hydrazin um, das aber nochmals mit LiTrSH weiterreagiert:



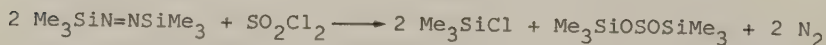
Aminokumulensysteme des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$ werden im größeren Zusammenhang im Kapitel 2.1.2. besprochen. Die Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin steht in Kapitel 2.2.2.

Die Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)diimin mit SOCl_2 bzw. SO_2Cl_2 wurden bereits früher aufgeklärt⁷⁾. Der Vollständigkeit halber seien die Ergebnisse knapp geschildert:

BSD setzt sich mit Thionylchlorid im Molverhältnis 2 : 1 um gemäß



Bei der Umsetzung von BSD mit SO_2Cl_2 im Molverhältnis 2 : 1 wird bei -40°C das thermolabile Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat nachgewiesen:



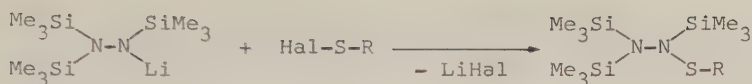
1.1.4.2. Umsetzungen von LiTrSH sowie BSD mit Sulfenylhalogeniden

Folgende Sulfenylhalogenide wurden zur Reaktion gebracht (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an.):

Edukte	LiTrSH	BSD
SCl_2	32	44
S_2Cl_2 (S_2Br_2)	34	1.c.7
Me_2NSCl	35	43
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$	36	40
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$	38	42
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$	39	41

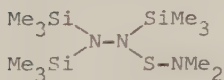
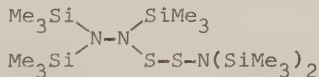
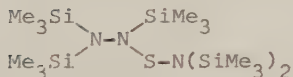
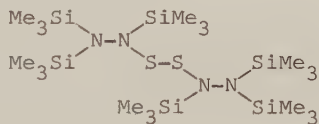
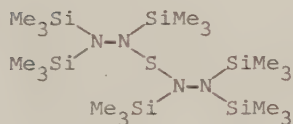
Man beobachtet bei den LiTrSH-Reaktionen "Hydrazinbildung", bei den BSD-Reaktionen "Silanbildung".

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid reagiert dabei recht einheitlich unter Substitution des Halogens (der Halogene)



R	Versuch(e)
$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	32, 39
$\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$	34
NMe_2	35
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	36
$\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$	38

zu mehr oder weniger stabilen Sulfenylhydrazinen ab (nebenbei entsteht noch Tris(trimethylsilyl)hydrazin). Folgende Verbindungen ließen sich erstmals darstellen:



Hierzu ist noch folgendes zu bemerken:

1. Sowohl im Falle von SCl_2 (Versuch 32) als auch von S_2Cl_2 (Versuch 34) war eine Einfachhydrazidierung nicht möglich. Offenbar sind die Primärprodukte $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{S}_n\text{Cl}$ ($n = 1, 2$) unter den Reaktionsbedingungen instabil und zerfallen ($\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}_n$, Me_3SiCl , N_2), wenn sie nicht rasch durch Weiterhydrazidierung stabilisiert werden (auch hier teilweise Zerfall).
2. Die Reaktion von LiTrSH mit S_2Cl_2 bzw. S_2Br_2 (Versuch 34) führt sowohl zur Monosulfan- als auch zur Disulfanverbindung (Molverhältnis 1 : 3 bzw. 1 : 1). Offenbar kann

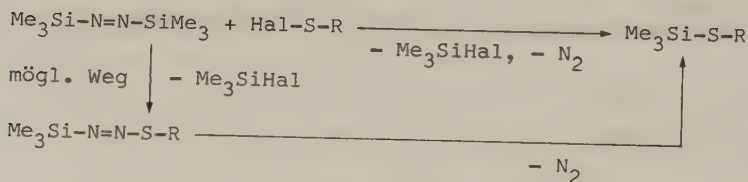
LiTrSH an beiden Schwefelatomen des Zwischenprodukts $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSHal}$ unter Substitution (SHal bzw. Hal) angreifen.

3. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen werden im Kapitel 2.2.2. über Hydrazinosulfane eingehend besprochen.

Ergänzend sei angemerkt, daß Sulfenyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazine auch aus LiTrSH und Disulfiden hergestellt werden können, wie folgendes Beispiel zeigt (Versuch 96):



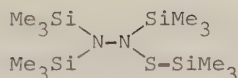
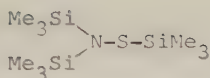
Bis(trimethylsilyl)diimin wird von monofunktionellen Sulfenylhalogeniden oxidiert (zur Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$ vgl. Kap. 2.3.1., von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$ vgl. Kap. 2.2.2.):



R	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$	NMe_2
Versuch	40	41	42	43

Vermutlich bildet sich intermediär unter Me_3SiHal -Abspaltung ein Sulfenyl-trimethylsilyldiimin, das sich unter Freisetzen von Stickstoff stabilisiert. BSD wirkt bei diesem Reaktionstyp formal als Ersatzagenz für Trimethylsilyllithium, das präparativ nur schwer zugänglich ist¹⁷⁾.

Die Verbindungen mit sperrigen Me_3Si -Gruppen am Stickstoff können isoliert werden:



(zur Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ vgl. Kapitel 2.3.1., von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-SiMe}_3$ vgl. Kapitel 2.2.2.).

Die Produkte der Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$ (Versuch 42) wurden bisher nicht analysenrein erhalten, weil die Substanzen nur sehr schwer zu reinigen sind. Aufgrund der Anhaltspunkte aus etwaigen Analysenwerten und aus der Produktzusammensetzung laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bildet sich als Hauptprodukt Tris(trimethylsilyl)thiosulfenylamin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-SiMe}_3$.

Bei der Reaktion von BSD mit Dimethylaminosulfenylchlorid (Versuch 43) gelingt der Nachweis von N,N-Dimethyl-trimethylsilyl-sulfenylamin nur bei -60°C im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($-15,5$ Hz, chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether). Bei -30°C verschwindet das beobachtete Me_3Si -Signal innerhalb einer halben Stunde unter Anwachsen des bekannten Signals von $\text{Me}_2\text{N-SiMe}_3$:

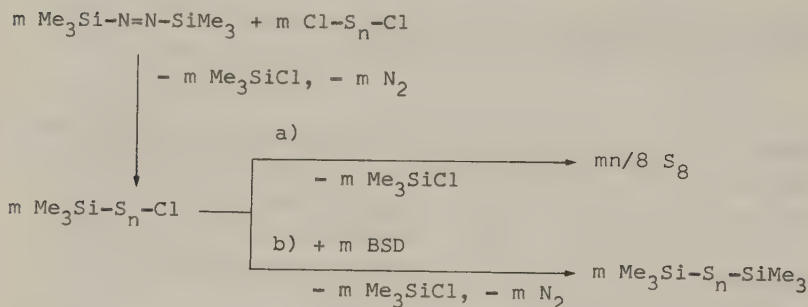


Wegen des geringen räumlichen Anspruchs der Me_2N -Gruppe ist anscheinend in diesem Fall bei tiefen Temperaturen ein Schwefelkettenaufbau unter Oligokondensation möglich.

Bifunktionelle Schwefelhalogenide wurden in früheren Arbeiten auf ihre Reaktivität gegenüber BSD untersucht⁷⁾. Die erhaltenen Ergebnisse erscheinen nach den Experimenten mit monofunktionellen Sulfenylhalogeniden mechanistisch in einem etwas anderen Licht: Das nach der einleitenden Reaktion von äquimolaren Mengen der Edukte entstehende Sulfenylhalogenid $\text{Me}_3\text{Si-S}_n\text{-Cl}$ kann

a) durch Kondensation unter Me_3SiCl -Abspaltung in elementaren Schwefel übergehen

b) durch ein weiteres Molekül BSD in ein silyliertes Sulfan umgewandelt werden:

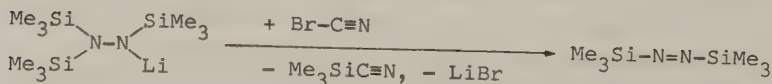


Wenn man SCl_2 zu überschüssigem BSD tropft, beobachtet man den Reaktionsweg b) in Ether zu etwa 35 %, in CH_2Cl_2 zu etwa 75 % (Versuche 44 a und b).

Für $n = 2$ ist Weg b) wohl wegen der rascheren Silylierungsreaktion bevorzugt.

1.1.5. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Halogenverbindungen Hal-Y ($\text{R}_n\text{E} = \text{Hal}$, $\text{Y} = \text{elektroneg. Rest in } \text{R}_n\text{E-Y}$)

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid wird vom Pseudohalogen Bromcyan bei -78°C oxidiert



Das entstandene BSD kann nicht in Reinsubstanz isoliert werden, da eine Abtrennung des silylierten Produkts $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ nicht gelingt. Als Nebenprodukt bildet sich Tris(trimethylsilyl)hydrazin, das vermutlich durch eine Radikalreaktion entsteht (vgl. Kap. 1.3.).

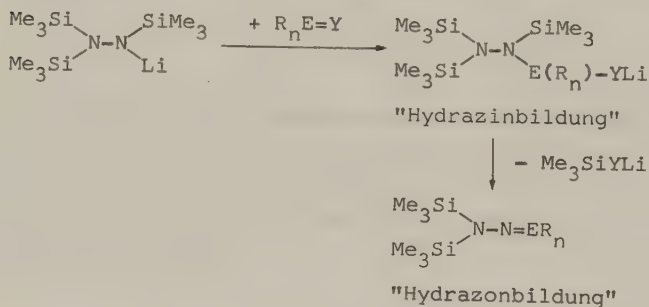
Bis(trimethylsilyl)diimin setzt sich ab etwa -50°C seinerseits mit Bromcyan (Versuch 46) in einer komplexen Reaktion um, die zu etwa 50 % wie folgt beschrieben werden kann:



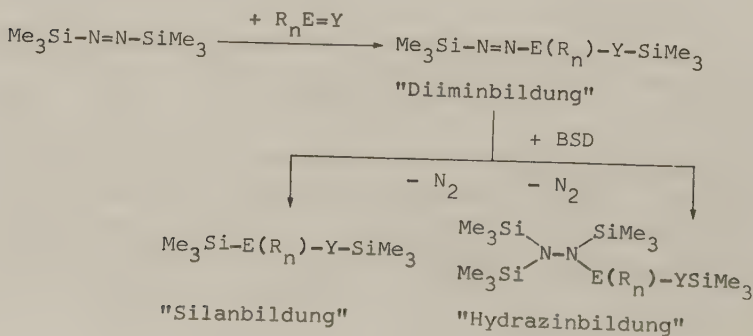
Wegen der Vielzahl der weiteren Produkte wurde die Umsetzung bisher nicht näher untersucht.

1.2. Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (LiTrSH) sowie Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) mit Nichtmetallverbindungen des Typs $R_nE=Y$ (doppelt gebundenes Y)

Die Umsetzungen von LiTrSH mit Nichtmetallverbindungen des Typs $R_nE=Y$ wurden in der Hoffnung auf die Bildung von Nichtmetallhydrazono-Verbindungen des Typs $(Me_3Si)_2N=N=ER_n$ (z.B. Aminocarbodiimide, Aminoschwefeldiimide) durchgeführt.



Als Folge der Umsetzungen von BSD mit $R_nE=Y$ sollten Azoverbindungen $Me_3Si-N=N-E(R_n)YSiMe_3$ entstehen (Doppelbindungssysteme $R_nE=Y$ vermögen sich bekanntlich in Si-N-Bindungen einzuschieben¹⁸⁾), die sich möglicherweise unter Stickstoffabspaltung stabilisieren könnten bzw. durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent BSD Tris(trimethylsilyl)hydrazinderivate bilden würden.



1.2.1. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Kohlenstoff-
doppelbindungssystemen ($R_nE = R_nC$; $Y = O, S, NR$ in
 $R_nE=Y$)

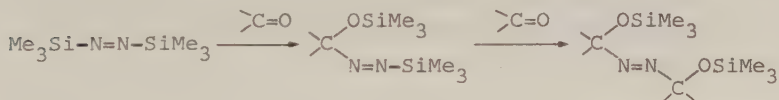
1.2.1.1. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Carbonylver-
bindungen ($R_nE = R_2C$; $Y = O$ in $R_nE=Y$)

Folgende Verbindungen wurden umgesetzt (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an.):

Edukte	LiTrSH	BSD
$(R'_2CH)RC=O$	47	1.c.2, 19
PhOC-COPh		48
CIOC-COCl	Kap.1.1.2.1.	49

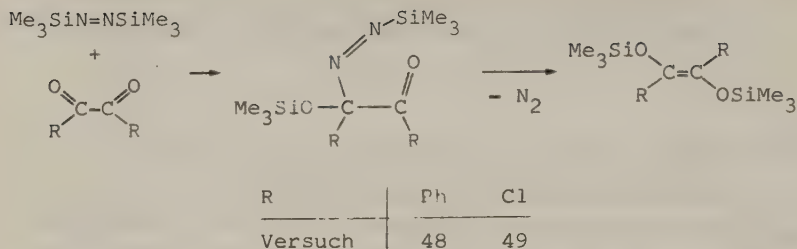
Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid setzt sich mit Carbonylverbindungen $(R'_2CH)RC=O$ ähnlich wie mit Halogenalkanen H_nCHal_{4-n} ($n = 1, 2$) (Kapitel 1.1.1.) unter Wasserstoffabstraktion zu Tris(trimethylsilyl)hydrazin um (Versuch 47).

Bis(trimethylsilyl)diimin greift zum Unterschied von LiTrSH die Carbonylfunktion an^{2, 19)}, wobei häufig gemäß



bei niedrigen Temperaturen zunächst meist rote Organylsilyldiimine entstehen. Eine zweite Ketogruppe kann bei höherer Temperatur in die verbleibende Si-N-Bindung eingelagert werden und es entstehen gelbe Diorganyldiimine.

Enthält die Carbonylverbindung zwei benachbarte Carbonylfunktionen ("α-Diketone"), so ist das primäre Einschließungsprodukt bezüglich einer Stickstoffeliminierung instabil: Man erhält in quantitativen Ausbeuten Bis(trimethylsilyloxy)-ethylene:



Das Diphenylderivat wurde bereits auf anderen Wegen synthetisiert^{20,21)}. Man erhielt immer ein cis-trans-Isomerengemisch, aus dem das trans-Isomere durch Kristallisation abgetrennt werden konnte.

Ein Vergleich mit den Literaturdaten²⁰⁾ ergibt, daß bei der Umsetzung von BSD mit Benzil >95 % (¹H-NMR-Nachweisgrenze) des trans-Isomeren entstehen.

Das Chlorderivat fällt ebenfalls nur in einer Isomerenform an. IR-spektroskopische Befunde (Fehlen einer $\nu_{\text{C}=\text{C}}$) sprechen dafür, daß die trans-Verbindung gebildet wurde.

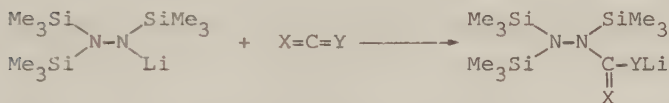
1.2.1.2. Umsetzungen von LiTrSH bzw. Li₂BSh bzw. BSD mit Kohlendioxid und CO₂-Derivaten (R_nE = OC, SC, RNC; Y = O, S in R_nE=Y)

Folgende Verbindungen des Typs X=C=Y wurden umgesetzt (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an.):

Edukte	LiTrSH	Li ₂ BSh	BSD
O=C=O	50	61	1.c.22
O=C=S	52	62	66
S=C=S	54	63	67
TolSO ₂ N=C=S	56		
PhSO ₂ N=C=O	58		
PhN=C=O	60		1.c.23

Bei den LiTrSH-Reaktionen beobachtet man "Hydrazinbildung", bei den ESD-Umsetzungen "Hydrazinbildung", "Diiminbildung", "Silanbildung" und Ringbildungen sowie Produkte aus sekundären Ringspaltungen.

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid reagiert offenbar in jedem Fall unter Addition an die Doppelbindung des Heterokumulensystems $X=C=Y$:

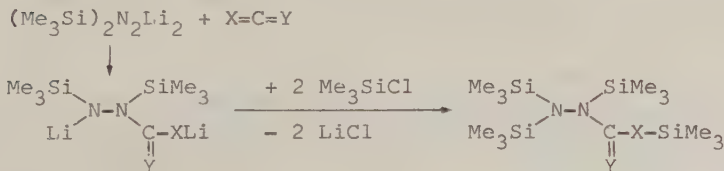


($X=C=Y = \text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, $\text{ToISO}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ vgl. Versuche 50 - 60)

Die bei Raumtemperatur stabilen Addukte, die großenteils in organischen Medien sehr gut löslich sind, thermolysieren erst bei erhöhter Temperatur: Die schwefelhaltigen Einlagerungsverbindungen ergeben dabei in mehr oder weniger guten Ausbeuten Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (Kapitel 2.3.3.). Die Thermolyse der entsprechenden Sauerstoffverbindungen führt nicht zum analogen N-Isocyanat; dieses konnte aber auf anderen Wegen dargestellt werden (Kapitel 2.3.4.).

Näheres über physikalische und chemische Eigenschaften der gewonnenen Addukte steht in Kapitel 2.2.1.

Ähnlich wie LiTrSH bildet auch Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid (Li_2BSH) Addukte mit Heterokumulenen $X=C=Y$ (hier $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$), die sich mit zwei Äquivalenten Me_3SiCl zu Silylestern umsetzen lassen:

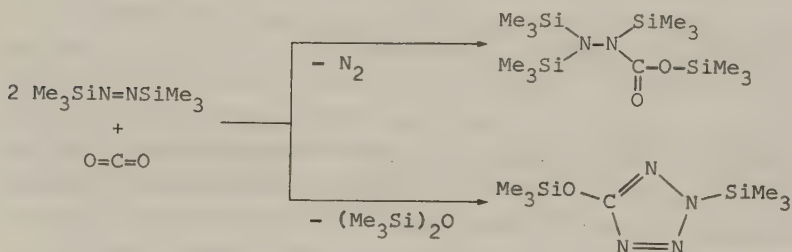


($X=C=Y = \text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$)

Bei der Thermolyse der schwefelhaltigen Addukte bildet sich neben anderen Produkten Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (vgl. Versuch 62).

Die Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Heterokumulensystemen des Typs $X=C=Y$ bescherten eine große Vielfalt an Produkten, die insbesondere beim Ansatz mit CS_2 in mühseliger Kleinarbeit getrennt und zum Teil mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert wurden.

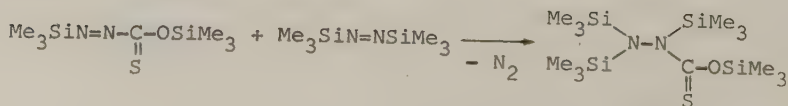
Die bereits früher untersuchte Reaktion von BSD mit $O=C=O$ verläuft nach folgendem Reaktionsschema²²⁾:



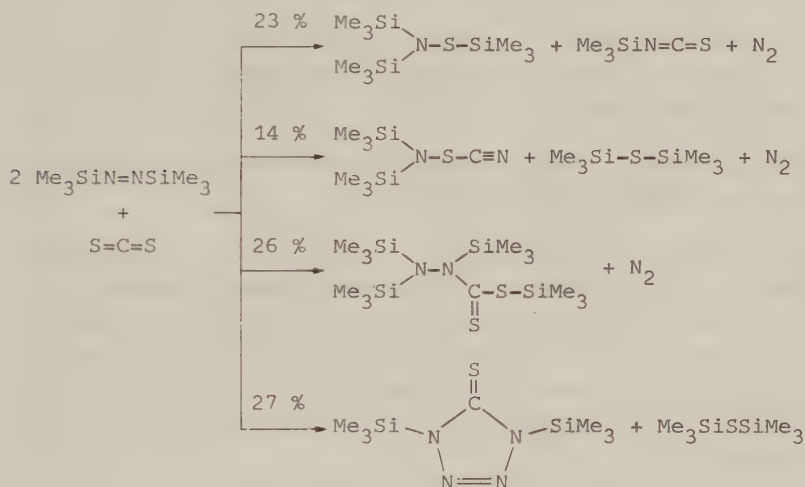
Das analoge Hydrazinderivat wird bei der Umsetzung von BSD mit $O=C=S$ (Versuch 66) ausschließlich nachgewiesen:



Denkbar ist als Primärprodukt das Organylsilyldiimin $\text{Me}_3\text{Si-N=N-COSSiMe}_3$, das durch Einlagerung von COS in die Si-N-Bindung entsteht. Überschüssiges BSD reduziert dann die Zwischenstufe augenblicklich zum isolierbaren Hydrazinderivat:



Die Umsetzung von BSD mit $S=C=S$ (Versuch 67) führt zu einer Vielzahl von Produkten, die aufgrund der Ausbeuteverhältnisse vermutlich nach folgenden Summengleichungen gebildet werden (Allein die Hauptprodukte (90 %) wurden isoliert.):



Eine Variation des Eduktverhältnisses im Lösungsmittel Diethylether bewirkt keine meßbaren Verschiebungen der Produktzusammensetzung. Offenbar erfolgt die Reaktion über eine gemeinsame Primärreaktionszwischenstufe. Erst wenn die Umsetzung in CS_2 als Lösungsmittel durchgeführt wird, sind Hydrazin- und Aminorhodanidausbeuten verringert.

Bei der Aufarbeitung der zahlreichen Ansätze bereitete insbesondere die Trennung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ große Schwierigkeiten. Ein Teilerfolg konnte durch präparative Gaschromatographie erzielt werden (Versuch 68): Während sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ auf dem Transport durch die Säule zersetzt ($\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N} + 1/8 \text{ S}_8$), kann $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ spektroskopisch rein ($^1\text{H-NMR}$, IR) gesammelt werden. Mitgeführter Schwefel läßt ein Überprüfen der Substanz auf analytische Reinheit wenig aussichtsreich erscheinen. Die eindeutige Identität der Substanzen wurde durch

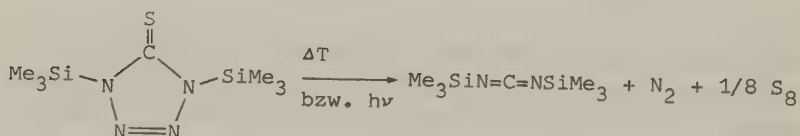
unabhängige Synthesen erbracht: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ (Kapitel 2.3.1.) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ (Kapitel 2.3.5.).

Ein anderer Darstellungsweg wurde auch für Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarbonsäure-trimethylsilylester gefunden (Kap. 2.2.1.).

Einzelheiten über den mechanistischen Ablauf zur Bildung der Produkte sind nicht bekannt. Denkbar wären die in Schema 1 skizzierten Wege.

Die unabhängig dargestellten Substanzen werden in den angezeigten Kapiteln näher besprochen.

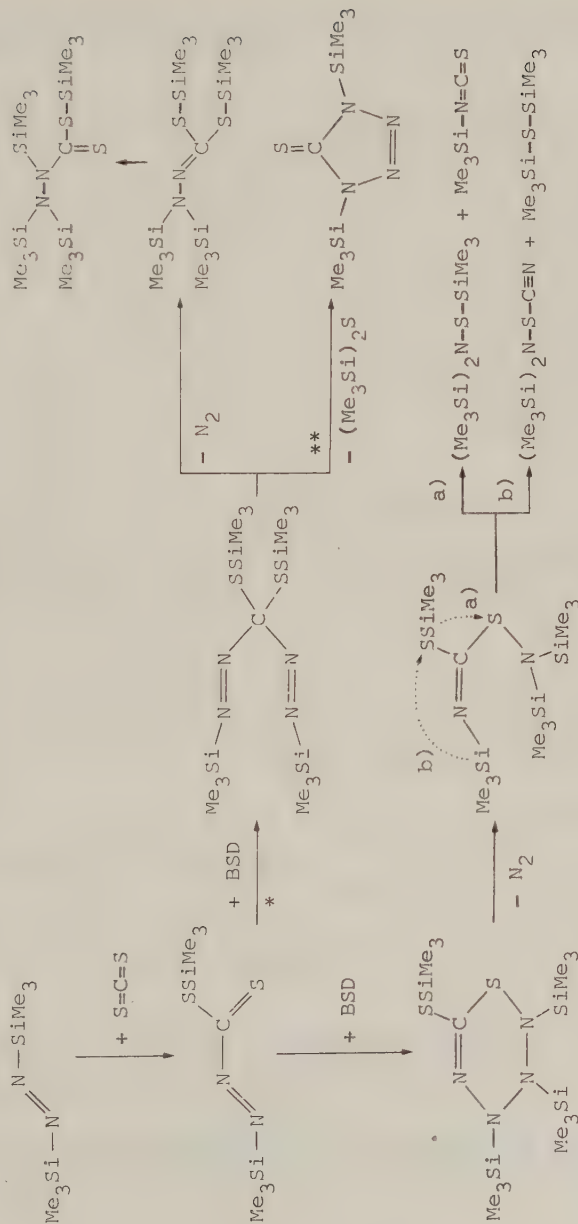
Das Produkt Bis(trimethylsilyl)tetrazolinthion kann formal als silylsubstituiertes, über die Thiocarbonylgruppe verbrücktes cis-Tetrazen* aufgefaßt werden. Die Verbindung zerfällt bei 140°C (Versuch 69) innerhalb von 4 Tagen quantitativ in $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, N_2 und Schwefel. Die gleichen Zerfallsprodukte entstehen bei der Photolyse (20°C , 5 h) (Versuch 70):



Möglicherweise bildet sich unter N_2 -Eliminierung zunächst ein Diradikal $\text{Me}_3\text{Si}\dot{\text{N}}-\text{C}(\text{S})-\dot{\text{N}}\text{SiMe}_3$, das unter Schwefeleliminierung in Bis(trimethylsilyl)carbodiimid übergeht. Das intermediäre Auftreten von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat kann zumindest für die Photolyse ausgeschlossen werden, da $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}=\text{C}=\text{S}$ in Lösung lichtstabil ist (Die Photolyse von Dialkyl-tetrazolinthionen liefert analoge Produkte²⁴⁾.)

* Ein analoges, silyliertes cis-Tetrazen mit Me_2Si -Brücke wurde von G. Ziegler beschrieben⁹⁾.

Schema 1: Mechanistische Vorstellungen zur Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit $\text{S}=\text{C}=\text{S}$



* vgl. mit $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ stabile Organylsilyldiimine (Kapitel 1.2.1.1.)

** analog zur Thermolyse von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (Bildung eines "cis-Tetrazens")⁹⁾

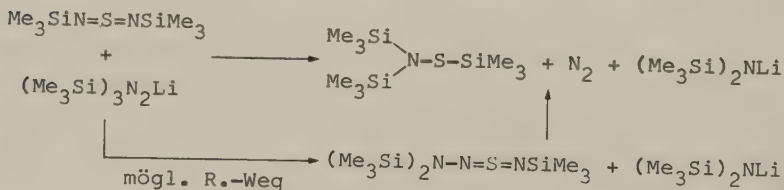
1.2.2. Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Schwefeldioxid und SO₂-Derivaten (R_nE = R_nS; Y = O, NR in R_nE=Y)

Folgende Verbindungen des Typs X=S=Y wurden umgesetzt (Die Zahlen geben die Versuchsnummern an.):

Edukte	LiTrSH	BSD
O=S=O	71	1.c.2,7
Me ₃ SiN=S=O	72	77
PhN=S=O	73	80
PhSO ₂ N=S=O		82
Me ₃ SiN=S=NSiMe ₃	74	84
PhN=S=NPh	75	85

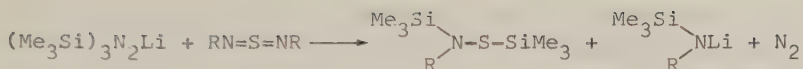
Bei allen Umsetzungen beobachtet man "Silanbildung".

Die Untersuchungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Heterokumulenen des Typs X=S=Y sollten in Analogie zu den Ergebnissen mit Verbindungen des Typs X=C=Y (Kapitel 1.2.1.2.) einen Zugang zu Derivaten von (Me₃Si)₂N-N=S=X ermöglichen. LiTrSH wird aber zu Stickstoff oxidiert, wie die glatte Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (Versuch 74) als Paradebeispiel zeigt:



Dabei bildet sich das persilylierte Derivat des Thiohydroxylamins, das in Kapitel 2.3.1. noch eingehend besprochen wird.

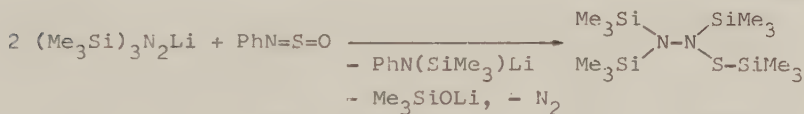
Ganz analog entstehen bei der Reaktion von LiTrSH mit Diorganylschwefeldiimiden N-Organyl-bis(trimethylsilyl)-sulfenamine:



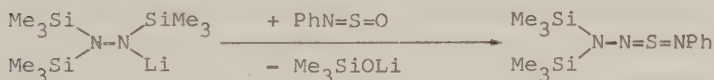
Im untersuchten Fall (R = Ph, Versuch 75) wird als Nebenprodukt Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin nachgewiesen (vgl. Umsetzung von LiTrSH mit PhN=S=O).

Komplexer verläuft die Reaktion von LiTrSH mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (Versuch 72), die Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin noch in einer Ausbeute von etwa 25 % ergibt. Neben Stickstoff und Me_3SiOLi bilden sich $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ und unbekannte Produkte. Vermutlich spielen Einschiebungssreaktionen des kumulierten Systems in entstandene Produkte eine Rolle.

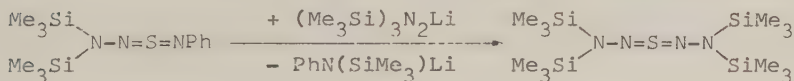
Das dem Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin entsprechende Hydrazinderivat ist zugänglich, wenn man LiTrSH mit dem kumulierten System $\text{X}=\text{S}=\text{Y}$ (hier $\text{PhN}=\text{S}=\text{O}$, Versuch 73) im Molverhältnis 2 : 1 umsetzt:



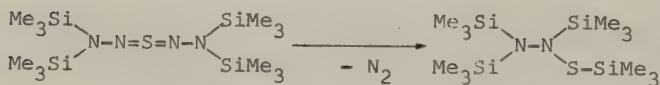
Vermutlich entsteht primär aus LiTrSH und $\text{PhN}=\text{S}=\text{O}$ ein Aminoschwefeldiimid,



das bezüglich einer N_2 -Abspaltung genügend stabil ist, um seinerseits mit LiTrSH abzureagieren:

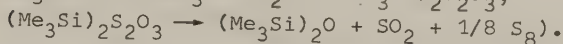
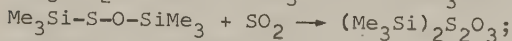
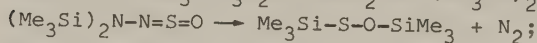
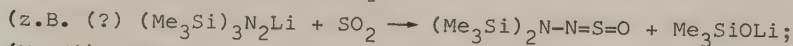


Unter Stickstoff-Eliminierung bildet sich schließlich das faßbare Endprodukt:



Die Isolierung von Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin bereitet Schwierigkeiten, da sich die Substanz bei der Destillation bei 80°C/HV leicht zersetzt. Dieses persilylierte Derivat des unbekannten Thiohydroxylhydrazins wird im größeren Zusammenhang der Hydrazinosulfane behandelt (Kapitel 2.2.2.).

Der Umsatz von LiTrSH mit O=S=O (und zusätzlich Me₃SiCl) (Versuch 71) kann bisher nicht gedeutet werden, da Produkte entstehen, die bei einem Destillationsversuch am Hochvakuum in Hexamethyldisiloxan übergehen



Bei den besprochenen Reaktionen von LiTrSH mit kumulierten Systemen des Typs X=S=Y können weder das primäre Einschleppungsprodukt (Me₃Si)₃N₂Li·X=S=Y noch das durch Lithiumsalzabstraktion (- Me₃SiYLi) erwartete Aminokumulen (Me₃Si)₂N=N=S=X nachgewiesen werden. Aus der Sicht der isolierten Endprodukte erscheinen die postulierten Zwischenstufen als zwingend notwendig. Die mechanistischen Vorstellungen werden in Kapitel 2.1.3. ausführlich erläutert.

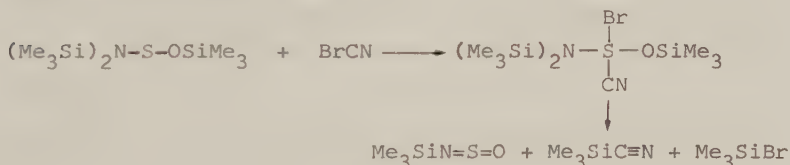
Bis(trimethylsilyl)diimin reagiert mit Iminderivaten des Schwefeldioxids in einheitlicher Weise gemäß



So werden Sulfinylimine $RN=S=O$ ($R = Me_3Si, Ph, PhSO_2$; Versuche 77, 30 und 82) und Schwefeldiimide $RN=S=NR$ ($R = Ph, Me_3Si$; Versuche 84 und 85) um zwei Oxidationsstufen zu Derivaten der Sulfoxylsäure reduziert. Diese Befunde stehen im Einklang mit früheren Ergebnissen: BSD setzt sich mit SO_2 zu Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat um^{2,7)}.

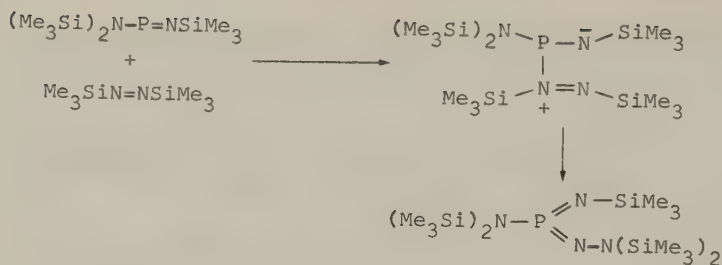
Es fällt auf, daß die Sulfinyliminverbindungen bereits bei $-78^\circ C$ reduziert werden; die Schwefeldiimide reagieren erst ab $-30^\circ C$ (Für $X = Y = Ph$ erfolgt die Reaktion nur zu etwa 40 % in Diaminosulfanrichtung.).

Das Vorliegen von zweifach koordiniertem Schwefel in Trimethylsiloxysulphenyl-bis(trimethylsilyl)amin wird durch die Umsetzung mit Bromcyan untermauert (Versuch 79). Die durch oxidative Addition von $BrCN$ nicht faßbare Zwischenstufe zerfällt unter reduktiver Eliminierung in äquimolare Mengen $Me_3SiN=S=O$, $Me_3SiC\equiv N$ und Me_3SiBr :



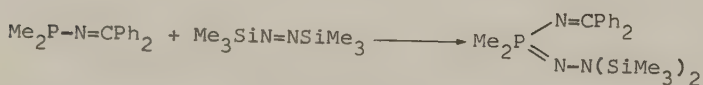
1.2.3. Umsetzung von BSD mit Phosphorverbindungen $R_nP=Y$ $(R_nE = (Me_3Si)_2N-P, Y = NSiMe_3 \text{ in } R_nE=Y)$

Als Vertreter dieser neuerdings intensiv untersuchten Verbindungsklasse²⁵⁾ wurde lediglich $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$ ²⁶⁾ eingesetzt (Versuch 86). BSD addiert sich bei etwa $-30^\circ C$ glatt an Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phosphan zu der ersten vollsilylierten Amino-imino-hydrazono-phosphoran-Verbindung gemäß



Die Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-bis(trimethylsilyl)hydrazono-phosphoran ist in Kapitel 2.1.2. zusammengefaßt.

Die Reaktion von BSD mit Phosphanen unter Bildung von Hydrazono-Verbindungen dürfte verallgemeinerungsfähig sein, wie folgendes Beispiel zeigt²⁷⁾:



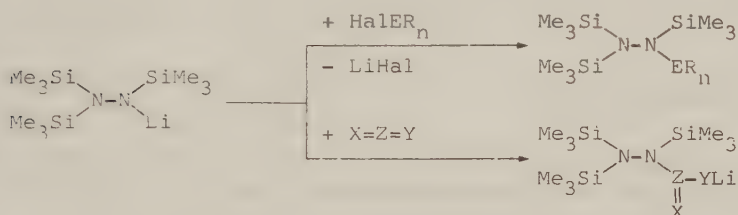
Die bisher einzigen Beispiele für analoge Redoxreaktionen wurden bei Untersuchungen über die Ligandeneigenschaften von BSD gegenüber elektrophilen Metallorganylen erarbeitet^{28,29)}:



cp = Cyclopentadienylanion

1.3. Anhang: Spezifische Oxidation von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid zu Bis(trimethylsilyl)diimin

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid reagiert - wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben - vor allem unter Substitution bzw. Addition (Hydrazidierungsmittel) gemäß

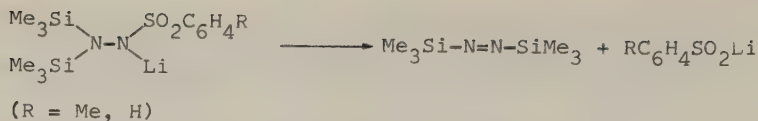


Diese Primärprodukte spalten oft Stickstoff ab (Oxidation $\text{N}^{-2} \rightarrow \text{N}^0$). Besonderes Interesse erweckte die Fragestellung, ob mit spezifischen Oxidationsmitteln das silylierte Diimin (Oxidation $\text{N}^{-2} \rightarrow \text{N}^{-1}$) erhalten werden könnte.

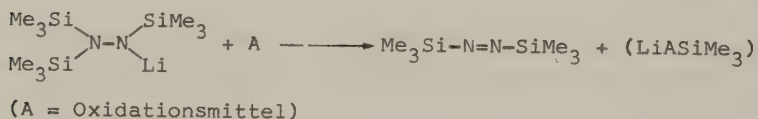
Die Darstellung von Bis(trimethylsilyl)diimin scheiterte lange Zeit am Fehlen eines geeigneten Oxidationsmittels für die zunächst untersuchten Bis(trimethylsilyl)hydrazine $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Li}$)³⁰⁻³². Die erprobten Agenzien (Chloranil, Brom, HgO und EtOOC-N=N-COOEt) oxidieren das vermutlich intermediär gebildete Silyldiimin gleich weiter zu Stickstoff. Im Arbeitskreis N.Wiberg wurden in den vergangenen Jahren in dieser Problematik entscheidende Fortschritte verzeichnet²⁾.

Lithium-trimethylsilyl-hydrazide können durch zwei Verfahren spezifisch zu Bis(trimethylsilyl)diimin oxidiert werden:

- a) intramolekular durch Thermolyse von N-Lithium-N',N'-bis(trimethylsilyl)-arylsulfonsäurehydrazid³³⁾



b) intermolekular durch spezifische Oxidation von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid

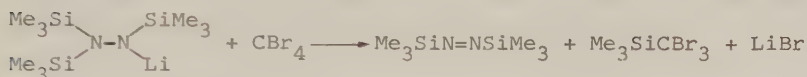


Für präparative Zwecke verwendet man vorteilhaft als Oxidationsmittel ein Arylsulfonsäureazid ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$, R = Me, H)³⁴⁾. Bei der Anwendung von Arylsulfonsäurechlorid entsteht in einer zweigleisigen Reaktion neben dem Arylsulfonyl-tris(trimethylsilyl)hydrazid ebenfalls BSD (vgl. Kapitel 1.1.4.1.)²⁾.

Das Auffinden weiterer Oxidationsmittel, die bei -78°C zwar auf LiTrSH oxidierend wirken, nicht aber auf das entstandene Produkt BSD, war von grundlegendem Interesse. Besonderen Anreiz bot diese Fragestellung auch deshalb, weil für die bis dato noch ausstehenden Synthesen von Bis(trimethylgermyl)- und Bis(trimethylstannyl)diimin geeignete Oxidationsmittel fehlten.

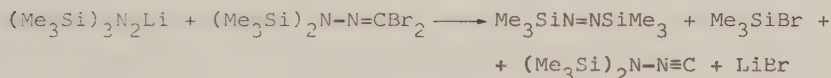
Bei den Untersuchungen über die Reaktivität von LiTrSH gegenüber Halogenkohlenwasserstoffen entstanden bei -78°C bei vier verschiedenen Versuchen blaue Lösungen, die das Auftreten von Bis(trimethylsilyl)diimin signalisierten. Tetra-bromkohlenstoff, Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-dibromid, Bromcyan und Hexachlorethan haben sich als spezifische Oxidationsmittel für die Überführung von LiTrSH in BSD erwiesen. Die vier Reagenzien sind aber nur bedingt zur präparativen Synthese von Bis(trimethylsilyl)diimin anwendbar:

Bei der Umsetzung von LiTrSH mit CBr_4 (Versuch 21) bildet sich Trimethylsilyl-tribrommethan,



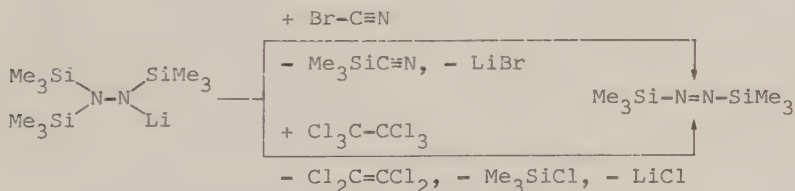
das bei der Isolation von BSD (Sublimation bei -10°C) seinerseits mit BSD langsam reagiert (Versuch 17) (vgl. Kapitel 1.1.2.3.).

Die Reaktion von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CBr}_2$ (Versuch 11) ergibt bei -50°C BSD,



daneben aber auch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$. Deshalb ist es schwierig, für den Ansatz eine richtige Stöchiometrie zu finden. Überschüssiges $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CBr}_2$ reagiert mit BSD bei der Sublimationstemperatur (-10°C) für das Azosilan langsam weiter (Versuch 13) (vgl. Kapitel 1.1.2.1.).

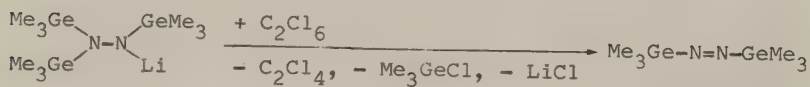
Bei den Umsetzungen von LiTrSH mit Bromcyan (Versuch 45, Kapitel 1.1.5.) bzw. Hexachlorethan (Versuch 28, Kapitel 1.1.2.4.)



konkurriert offensichtlich eine radikalische Reaktion, die zu größeren Mengen Tris(trimethylsilyl)hydrazin als unerwünschtem Nebenprodukt führt. Vorteilhaft ist bei diesen beiden Reaktionen, daß die Reduktionsprodukte $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ bzw.

$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) nicht mit dem gebildeten BSD abreagieren.

Hexachlorethan erwies sich als das gesuchte spezifische Oxidationsmittel für Lithium-tris(trimethylgermyl)hydrazid. Auf diesem Wege gelang die erstmalige Darstellung von Bis(trimethylgermyl)diimin³⁵⁾:



Die Ausbeute ist allerdings gering. Als Hauptreaktionsprodukt wird Tris(trimethylgermyl)hydrazin nachgewiesen.

2. Charakterisierung einiger Produkte der in Kapitel 1 beschriebenen Umsetzungen

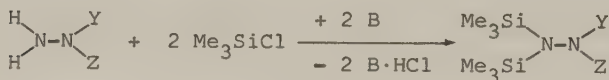
In Kapitel 1 wurden bei Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)diimin mit Nichtmetallhalogeniden bzw. -chalkogeniden Derivate von Bis(trimethylsilyl)hydrazin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{ER}_n$ ($\text{ER}_n = \text{CX}_2$; $\text{P}(=\text{NR}')\text{R}$; $\text{S}=\text{X}$) und Derivate von Tris(trimethylsilyl)-hydrazin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{ER}_n$ ($\text{ER}_n = \text{CR}_3$, PR_2 , SR) sowie Derivate von Bis(trimethylsilyl)amin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{ER}_n$ ($\text{ER}_n = \text{SR}$, Pseudochalogen ($-\text{N}\equiv\text{C}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ und $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$)) dargestellt.

Im folgenden sollen die einzelnen Verbindungstypen zusammenfassend vorgestellt werden. Erläutert werden die verschiedenen Darstellungswege, die zu den einzelnen Vertretern einer Verbindungsklasse führen. Vergleichende Übersichten der Eigenschaften sollen die Gemeinsamkeiten eines Verbindungstyps hervorheben. Die Reaktivität von Thiohydroxylamin- und Thiohydroxylhydrazinderivaten, von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat und insbesondere von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid wurde eingehend untersucht.

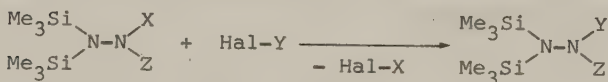
2.1. Derivate von Bis(trimethylsilyl)hydrazin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=ER}_n$

N,N-Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Verbindungen wurden bisher kaum untersucht. Die Darstellung der wenigen bekannten Derivate erfolgte nach 2 Verfahren:

a) Silylierung von Hydrazinen



b) Substitution von funktionellen N,N-Bis(trimethylsilyl)-hydrazinen



(X = Li, Me_3Si)

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die dargestellten Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NYZ}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=ER}_n$.

Tabelle 1a: N,N-Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Verbindungen
des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NYZ}$

Y	Z	Edukte	Lit./Kap.
H	H	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$	1.c.12,36
H	Me	$\text{MeN}_2\text{HLi}_2/2 \text{ Me}_3\text{SiCl}$	1.c.37
Me	Me	$\text{Me}_2\text{N}_2\text{Li}_2/2 \text{ Me}_3\text{SiCl}$	1.c. 8
H	BPh_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}/\text{Ph}_2\text{BCl}$	1.c. 7
BPh_2	BPh_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2/2 \text{ Ph}_2\text{BCl}$	1.c. 7
H	SiMe_3	→	
H	PPh_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}/\text{Ph}_2\text{PCl}$	1.c. 7
GeMe_3	GeMe_3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2/2 \text{ Me}_3\text{GeCl}$	1.c. 8

Tabelle 1b: N,N-Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Verbindungen des
Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{ER}_n$

ER_n	Kap./Lit.
CX_2	2.1.1.
$\text{C}=\text{S}$	2.3.3.
C	2.3.2.
NR , NNR_2	1.c. 12, 57
$\text{P}(=\text{NR})\text{R}'$	2.1.2.
$\text{S}=\text{X}$	2.1.3.

Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{ER}_n$ waren bisher nahezu unbekannt. In den folgenden Kapiteln werden die nach modifizierten Darstellungsmethoden synthetisierten "Hydrazono-Verbindungen"

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CX}_2$, ein Phosphorderivat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{P}(=\text{NR})\text{R}'$ und die thermolabilen Zwischenstufen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$ vorgestellt.

Die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ werden aus systematischen Gründen (Zugehörigkeit zur Klasse der Pseudohalogendisilazane) in den Kapiteln 2.3.3. und 2.3.2. eingehend besprochen.

2.1.1. Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CX}_2$

2.1.1.1. Allgemeines

Hydrazinderivate des Typs $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{CX}_2$ (mit R = Organylrest) wurden eingehend untersucht und in Übersichtsreferaten beschrieben ($\text{X} = \text{R}$ ³⁸), Hal^{39,40}). Wenig bekannt sind demgegenüber Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CX}_2$.

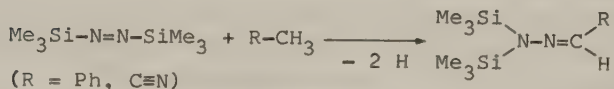
Die Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Halogenkohlenwasserstoffen ermöglichten nun einen guten Zugang zu letzteren Verbindungen. Beträchtlich erweitert werden die

Synthesemöglichkeiten durch α -Additionen an Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid (vgl. Kapitel 2.3.2.4.2.).

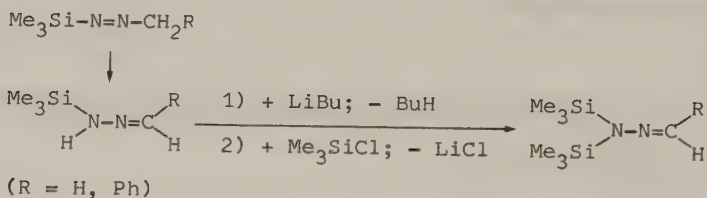
2.1.1.2. Darstellung

Die bisher beschriebenen N,N-Bis(trimethylsilyl)hydrazone (Me_3Si)₂N=N=CX₂ wurden auf folgenden Wegen dargestellt:

- a) Die Thermolyse von BSD in protonenaktiven Lösungsmitteln ergibt in untergeordnetem Maße Hydrazone, die sich aber nur sehr schwer von den BSD-Thermolyseprodukten abtrennen lassen⁴¹⁾:

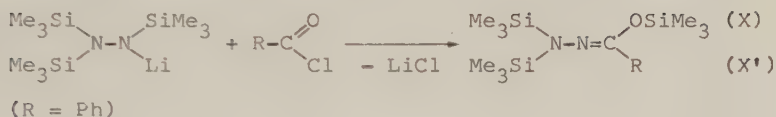


- b) Bei der Thermolyse von Organylsilyldiimininen des Typs $\text{RCH}_2-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ erhält man zunächst monosilylierte Hydrazone, die in einem zweiten Schritt mit LiBu/Me₃SiCl in die Bis(trimethylsilyl)-Derivate überführt werden können⁴²⁾:

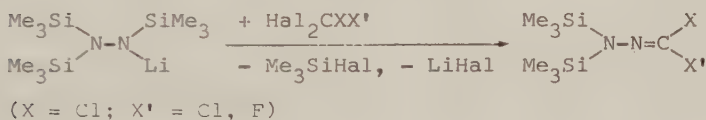


Aus den Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)diimin mit Halogenkohlenwasserstoffen und aus Untersuchungen über die Reaktivität von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid ergaben sich insgesamt vier Verfahren zur Synthese von Verbindungen des Typs (Me_3Si)₂NN=CXX', die präparativ gut nutzbar sind:

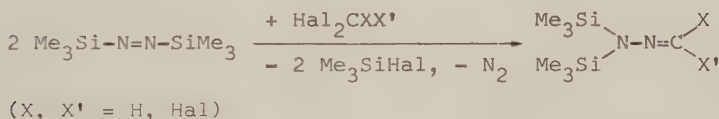
A) Umsetzung von LiTrSH mit RCOCl



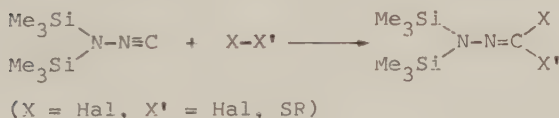
B) Umsetzung von LiTrSH mit Halogenmethanen



C) Umsetzung von BSD mit Halogenmethanen



D) α-Additionen an Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid



Über die gewonnenen Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CXX}'$ und über den jeweiligen Darstellungsweg informiert Tabelle 2.

2.1.1.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Siede- und Schmelzpunkte, ^1H -NMR-Verschiebungen und typische IR-Absorptionen der dargestellten Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CXX}'$ sind in Tabelle 3 zusammengetragen.

^{14}N -NMR-Daten einiger Verbindungen mit dem Strukturmerkmal $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CXX}'$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt⁴⁴⁾.

Tabelle 2: Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CXX}$

X	X'	Verf.	Reaktanden	Ausb.	Kap.	Vers./L.
H	H	C	BSD/Br ₂ CH ₂	57 %	1.1.2.2.	16
			MeN ₂ H(SiMe ₃) ₂ /EtOOCN=NCOOEt	40 %		1.c. 42
H	Ph		BSD/PhCH ₃			1.c. 41
Ph	Ph		Me ₃ SiN=NCH ₂ Ph/ Δ T/LiBu, Me ₃ SiCl	55 %		1.c. 42
H	C $\equiv$ N		BSD/Ph ₂ C=O (Nebenprodukt)			1.c. 19
			BSD/CH ₃ C $\equiv$ N			1.c. 41
OSiMe ₃	Ph	A	LiTrSH/PhCOCl	92 %	1.1.2.1.	3
OSiMe ₃	-Z	A	LiTrSH/ClOCCOCl	46 %	1.1.2.1.	6
F	F	C	BSD/Br ₂ CF ₂	78 %	1.1.2.3.	26
F	Cl	B	LiTrSH/Cl ₃ CF	74 %	1.1.2.3.	23
		C	BSD/Cl ₃ CF	60 %	1.1.2.3.	27
Cl	Cl	B	LiTrSH/CCl ₄	91 %	1.1.2.3.	20
		C	BSD/CCl ₄	95 %		1.c. 16
		D	(Me ₃ Si) ₂ NNC/Cl ₂	65 %	2.3.2.4.2.	111
Br	Br	C	BSD/CBr ₄	25 %	1.1.2.3.	24
		D	(Me ₃ Si) ₂ NNC/Br ₂	77 %	2.3.2.4.2.	112
Cl	SNMe ₂	D	(Me ₃ Si) ₂ NNC/Me ₂ NSCl	68 %	2.3.2.4.2.	115
Cl	SCl ₃	D	(Me ₃ Si) ₂ NNC/Cl ₃ CSCl	93 %	2.3.2.4.2.	114
Cl	S-Z	D	2 (Me ₃ Si) ₂ NNC/SCl ₂	95 %	2.3.2.4.2.	116
Cl	SS-Z	D	2 (Me ₃ Si) ₂ NNC/S ₂ Cl ₂	96 %	2.3.2.4.2.	118
	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		((Me ₃ Si) ₂ NNCCl) ₂ S Δ T	56 %	2.1.4.2.	117

Tabelle 3: Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CXX}'$ (Bezugskapitel, Versuch bzw. Literatur vgl. Tabelle 2)

X	X'	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CXX}'$	Kp. (°C/Torr)	Fp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (Hz, Me_3Si)	X	X'	IR $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})
H	H		62/10		-10,8 (18);	-397 (D, 1);	-422 (D, 1) ^{a)}	1583
H	Ph		70/HV		-14,4 (18);	?	-470 (M, 5) ^{b)}	1600
Ph	Ph		140/HV	72-74	-1,4 ^{b)}	?	?	?
H	C≡N		85/HV		-15,8	?		1540
OSiMe ₃	Ph		100/HV ^{c)}		-2,9 (18);	-20,5 (9);	-460 (M, 5)	1600
OSiMe ₃	-Z ^{d)}		130/HV	131-133	-7,7 (18);	-19,1 (9)		1589
F	F		66-68/50		-8,0 ^{e)}			1720
F	Cl		62-63/13		-8,5 ^{f)}			1648
Cl	Cl		77-78/10		-9,5			1562
Br	Br		45-48/HV		-10,0			1535
Cl	SiMe ₂		54-56/HV		-9,6 (18);		-181 (6)	1559
Cl	SCCl ₃	- g)			-12,0			1569
Cl	S-Z ^{d)}	- g)			-10,6			1559, 1537 ^{h)}
Cl	SS-Z ^{d)}	- g)			-9,0 und -11,1 ^{h)}			1555, 1541 ^{h)}
$\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_3$ Cl			63-65/HV	33-35	-5,5 (18);		-25,1 (9)	1590 (1520)

a) AB-System; J_{AB} 13 Hz (für $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$ 10 - 12 Hz⁴³⁾); b) Lsgm. Pentan; c) Destillation unter teilweiser Isomerisierung; d) Z = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CX}$; e) bei Feinauflösung zwei Dubletts (J_{FH} 0,4 Hz, verschachtelt); f) bei Feinstauflösung Dublett (J_{FH} 0,3 Hz); g) Destillation unter Zersetzung; h) Hinweis auf geometrische Isomere;

Tabelle 4: ^{14}N -NMR-Verschiebungen von Verbindungen der Struktur $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CXX}'$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{ER}_n$

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}^{\text{a)}$	$h_{1/2}^{\text{b)}$	$^*\delta^{14}\text{N}^{\text{a)}$	$h_{1/2}^{\text{b)}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$	+262		+262	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}\equiv\text{N}$	+316	423	+211	82
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CF}_2$	+296		+178	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CFCl}$	+280		+111	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$	+212		+ 41	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$	+237,5	284	+ 4	570
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	+246		- 45	355

- a) chemische Verschiebung gegen NaNO_3 (extern) in ppm;
 b) Halbwertsbreite in Hz;

Die IR-Spektren des Formaldehydhydrazons $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$ und der Isocyaniddihalogenide $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CF}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CFCl}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2^{12)}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$ werden im Anhang näher untersucht (Tabelle 23).

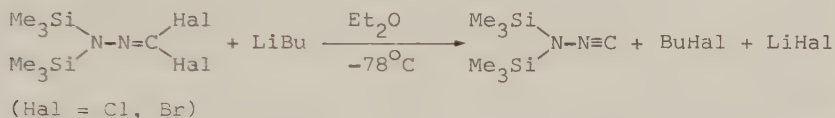
2.1.1.4. Chemische Eigenschaften

Den Untersuchungen über die Reaktivität der Bis(trimethylsilyl)hydrazine des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CX}_2$ lagen zwei Problemstellungen zugrunde:

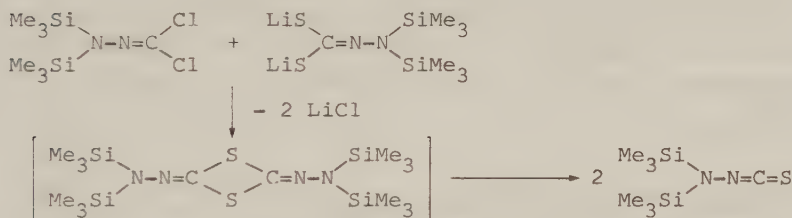
2.1.1.4.1. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddihalogenide als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$

Die leicht zugänglichen, silylierten Aminoisocyaniddihalogenide $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CHal}_2$ sollten ideale Ausgangsverbindungen für Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid und Bis(trimethylsilyl)-aminoisothiocyanat sein. Nur Mißerfolge brachte die Anwendung gängiger Methoden; jedoch führten die Umsetzungen mit Lithiumbasen zum Ziel:

Setzt man $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CHal}_2$ mit äquimolaren Mengen n-Butyllithium um (Versuch 87), dann erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid (vgl. Kapitel 2.3.1.):



Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}_2\text{Li}_2$ (Versuch 88) ergibt nachweislich Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat. Vermutlich verläuft die Reaktion über eine Di-thietan-Zwischenstufe:

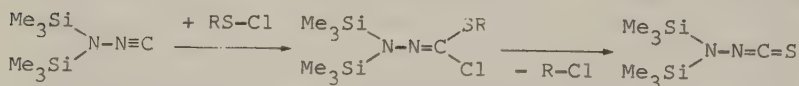


Bei Arylsulfonylisothiocyanaten⁴⁵⁾ können analoge Dimere in Einzelfällen isoliert werden. Sie zerfallen beim Erhitzen in die Isothiocyanate.

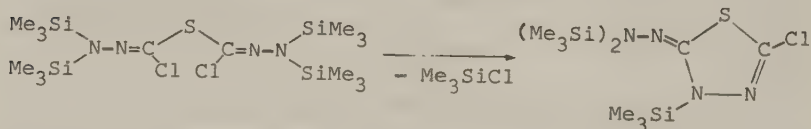
2.1.1.4.2. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α -sulfenyl- α -halogenide als Zwischenverbindungen für den Übergang $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C} \longrightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

Untersuchungen zur Sulfurierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid ergaben, daß die in der Literatur beschriebenen Methoden in diesem speziellen Fall nicht anwendbar sind, weil die Sulfurierung erst bei Temperaturen abläuft, bei denen das entstandene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ schnell mit dem Ausgangsprodukt weiterreagiert (vgl. Kapitel 2.3.2.4.3.). Es müßte mit -

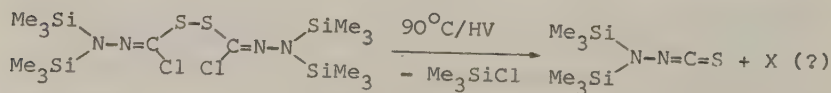
bisher experimentell noch nicht näher erforschten - hochreaktiven "Sulfurierungsmitteln" wie $\text{Me}_3\text{Si-S-O-SiMe}_3$ experimentiert werden. Als "Ausweg" wurde versucht, die durch α -Addition von Sulfenylhalogeniden an Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid erhaltenen Produkte (vgl. Kapitel 2.3.2.4.2.) thermisch in Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat umzuwandeln,



was letztlich die Sulfurierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mittels Sulfenylhalogeniden bei höherer Temperatur ermöglichen würde. Tatsächlich sind die untersuchten Additionsverbindungen thermolabil. Für $\text{R} = \text{CCl}_3$ bzw. NMe_2 kommt es bei 80°C bzw. 120°C vor allem zu undurchsichtigen Zersetzungen unter Me_3SiCl -Abspaltung. Die Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}$ (Versuch 117) ergibt andererseits unter Me_3SiCl -Abstraktion einen Heterocyclus:



Zum Erfolg führte schließlich das Erhitzen von Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid)-C,C'-dithian auf 90°C (Versuch 119): In 87 %iger Ausbeute entsteht hierbei das auch auf anderen Wegen zugängliche Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (vgl. Kapitel 2.3.3.) neben einem nicht identifizierten Thermolyserückstand:

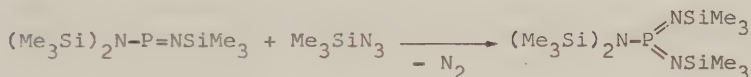


Die Photolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_2$ in Etherlösung führt zu den gleichen Produkten (Versuch 119, Anmerkung 1).

2.1.2. Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs (Me₃Si)₂N-N=P(=NR)R'

2.1.2.1. Allgemeines

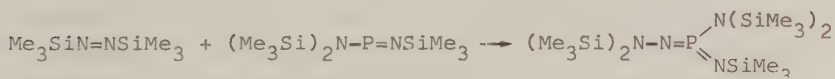
Phosphorverbindungen mit ungewöhnlicher Koordinationszahl werden seit einigen Jahren intensiv untersucht²⁵⁾. Als Beispiele für Verbindungen mit zweifach koordiniertem, dreiwertigem Phosphor wurden Phosphabenzole⁴⁶⁾, Aminophosphanyliumsalze⁴⁷⁾ und silylierte Phosphazene²⁵⁾ (zum Beispiel (Me₃Si)₂N-P=N-SiMe₃²⁶⁾) synthetisiert. Davon ausgehend gelang mittels Me₃SiN₃^{48,49)}, S₈⁵⁰⁾ sowie Selen⁵¹⁾ die Darstellung von Verbindungen mit dreifach koordiniertem, fünfwertigem Phosphor²⁵⁾, z.B. Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran⁴⁸⁾:



Mit Bis(trimethylsilyl)diimin gelang nun eine analoge Überführung von zweifach koordiniertem, dreiwertigem Phosphor zu dreifach koordiniertem, fünfwertigem Phosphor.

2.1.2.2. Darstellung

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phosphan reagiert mit BSD bei -30°C glatt gemäß



Die Verwendbarkeit dieser Synthese auf die weiteren bisher dargestellten Amino-imino-phosphane²⁵⁾ wurde bisher nicht überprüft, ist aber sicher möglich.

2.1.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-bis(trimethylsilyl)hydrazono-phosphoran ist ein farbloses Öl, das sich bei der Destillation teilweise in Produkte unbekannter Konstitution zersetzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist drei Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 2 : 2 : 1 auf, wobei eines der beiden hohen Signale bei Feinauflösung Dublettstruktur zeigt (J_{HP} 0,5 Hz).

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von -65,2 ppm signalisiert den "ungewöhnlichen Phosphor" (zum Vergleich ^{31}P -NMR-Verschiebungen zweier Amino-diimino-phosphorane: -55,2 ppm für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P(=NSiMe}_3)_2$ ⁴⁸⁾, -46,7 ppm für die Zwischenstufe $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P(=NSiMe}_3)(=\text{NMe})$ ⁵²⁾).

2.1.2.4. Chemische Eigenschaften

Die Reaktivität der Verbindung wurde bisher nicht untersucht.

2.1.3. Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=S=X}$

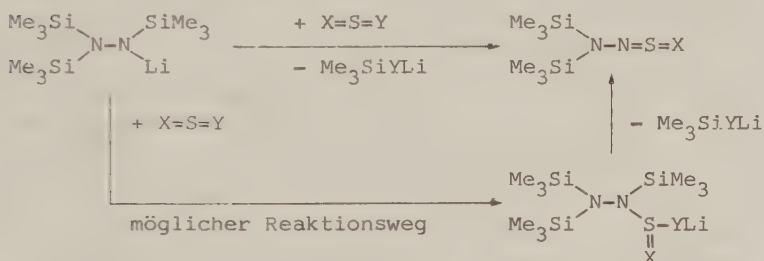
2.1.3.1. Allgemeines

Die Verbindungen können auch als Aminoderivate der Sulfinylimine bzw. Schwefeldiimide aufgefaßt werden. Organylsubstituierte Verbindungen dieses Typs wurden vereinzelt beschrieben (Sulfinylhydrazine⁵³⁾, Aminoschwefeldiimide⁵⁴⁾). In jüngster Zeit erschien eine Publikation über die Röntgenstrukturanalyse des phenylsubstituierten Sulfinylhydrazins⁵⁵⁾. Die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß silylsubstituierte Sulfinylhydrazine und Aminoschwefeldiimide wegen der Wanderungsfähigkeit der Silylgruppen instabil sind; aus den Endprodukten folgt aber eindeutig, daß sie als Zwischenstufen gebildet werden.

2.1.3.2. Darstellung

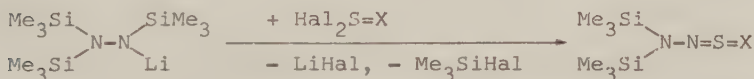
Für die Synthese der Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{S}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NPh}, \text{NSiMe}_3, \text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$) bieten sich nach bisherigen Ergebnissen drei Wege an:

- a) Umsetzung von LiTrSH mit kumulierten Systemen des Typs $\text{X}=\text{S}=\text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{NPh}, \text{NSiMe}_3, \text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$) (vgl. Kapitel 1.2.2.)



Das Einschleppungsprodukt kann hierbei – wie gefunden wurde – nicht isoliert werden (vgl. dagegen die Umsetzungen von LiTrSH mit $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$, Kapitel 1.2.1.2.); es eliminiert Me_3SiYLi unter Bildung des instabilen Aminokumulensystems.

- b) Umsetzung von LiTrSH mit Dihalogenverbindungen des Typs $\text{Hal}_2\text{S}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}$) (vgl. Kapitel 1.1.4.1.)



- c) Thermolyse von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinosulfan (vgl. Kapitel 2.2.2.4.1.) sowie Thermolyse der Addukte von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid und $\text{X}=\text{S}=\text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{NSiMe}_3$) (vgl. Kapitel 2.3.2.4.3.).

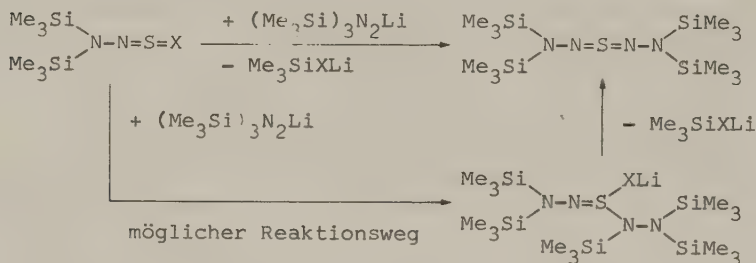
2.1.3.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Wegen der thermischen Labilität der Verbindungen konnten noch keine charakteristischen Daten gesammelt werden.

2.1.3.4. Chemische Eigenschaften

Das instabile System $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$ kann offenbar auf zwei Wegen abreagieren:

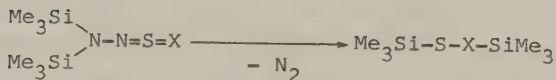
a) Reaktion mit überschüssigem LiTrSH (Substitution):



Dabei ist es naheliegend, daß die analoge Zwischenstufe wie bei der Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$ (vgl. Kapitel 2.1.3.2.) durchlaufen wird. Das entstandene, silylierte Diaminoschwefeldiimid ist seinerseits thermolabil (vgl. b).

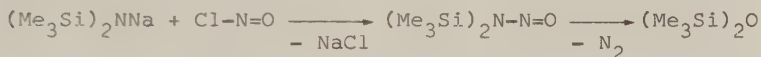
b) Stickstoffabsplattung (Thermolyse)

Alle intermediär gebildeten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$ spalten offenbar bereits unterhalb Raumtemperatur Stickstoff ab:



Für $\text{X} = \text{O}$ entsteht dabei der bisher nicht faßbare Sulfensäureester $\text{Me}_3\text{Si}-\text{S}-\text{O}-\text{SiMe}_3$, für $\text{X} = \text{NSiMe}_3$ bzw. NPh Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin bzw. N-Phenylbis(trimethylsilyl)thiohydroxylamin (Kapitel 2.3.1.), für $\text{X} = \text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin (vgl. Kapitel 2.2.2.). Beobachtungen sprechen dafür, daß der Sulfensäureester $\text{Me}_3\text{SiOSOSiMe}_3$ unter Kondensation zu $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und Schwefel abreagiert.

Ein analoger Reaktionstyp wurde bei der Umsetzung von Natrium-hexamethyldisilazan mit Nitrosylchlorid beobachtet⁵⁶⁾. Das unter Bildung von NaCl als Zwischenstufe postulierte Bis(trimethylsilyl)nitrosamin zerfällt unter Silylgruppenwanderung in Stickstoff und Hexamethyldisiloxan:

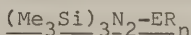


Organyl-bis(trimethylsilyl)triazene thermolysieren ganz entsprechend gemäß⁵⁷⁾



(Ar = Ph, p-Tol, o-Tol, Mes)

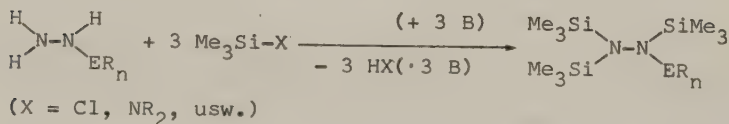
2.2. Derivate von Tris(trimethylsilyl)hydrazin des Typs



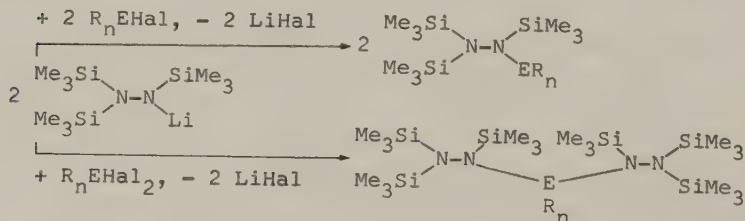
Die Chemie der Bis(trimethylsilyl)amin-Elementverbindungen ist in den letzten 20 Jahren intensiv bearbeitet worden (vgl. Kapitel 2.3.). Dagegen führten Untersuchungen über Tris(trimethylsilyl)hydrazin-Verbindungen ein bescheidenes Kümmerdasein. Erst vor etwa einem Jahrzehnt wurden die präparativen Möglichkeiten dieser Chemie erkannt und gerade in den letzten Jahren erarbeitet.

Für die Darstellung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-Elementverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-ER}_n$ wurden bisher zwei Verfahren angewandt:

- a) Silylierung von Hydrazinen $\text{H}_3\text{N}_2\text{ER}_n$
(nötigenfalls vorherige Metallierung mit Alkalimetallorganen):



- b) Umsetzung von LiTrSH mit Elementhalogeniden. Mit Elementdihalogeniden entstehen dabei Dihydrazino-Elementverbindungen, wenn dies aus sterischen Gründen möglich ist:



Die Tabellen 5a und 5b unterrichten über die bisher synthetisierten Verbindungen des Typs $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_m\text{ER}_n$, m = 1, 2.

Tabelle 5a: Tris(trimethylsilyl)hydrazin-Elementverbindungen
des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-ER}_n$

ER_n	Edukte	Lit. bzw. Kap.
H	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$	l.c. 58
Li, Na, K	TrSH/Alkalimetallorganyle	l.c. 1
BPh_2	$\text{LiTrSH/Ph}_2\text{BCl}$	l.c. 7
CR_3	—————→	Kap. 2.2.1.
SiMe_3	$\text{BSD } \Delta \text{ T } (-30^\circ\text{C})$	l.c. 34
SiR'_3	$\text{LiTrSH/R}'_3\text{SiHal}$	l.c. 6, 9
GeR'_3	$\text{LiTrSH/R}'_3\text{GeHal}$	l.c. 9, 59
$\text{SnR}'_3, \text{SnR}'$	$\text{LiTrSH/R}'_n\text{SnHal}$	l.c. 9, 59
PPh_2	$\text{LiTrSH/Ph}_2\text{PCl}$	l.c. 7
PCl_2	LiTrSH/PCl_3	Kap. 1.1.3.
SR	—————→	Kap. 2.2.2.
$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$	$\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3/\text{Me}_3\text{SiCl/LiBu}$	l.c. 60

Tabelle 5b: Bis(tris(trimethylsilyl)hydrazin)-Elementver-
bindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-ER}_n\text{-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$

ER_n	Edukte	Lit. bzw. Kap.
$\text{GeCl}_2, \text{SnCl}_2, \text{Sn}$	$\text{LiTrSH/ER}_n\text{Cl}_2$	l.c. 9
S, S-S	—————→	Kap. 2.2.2.
Zn, Cd, Hg	LiTrSH/EC_2	l.c. 4

In den folgenden Kapiteln wird auf die bisher kaum untersuchten Organylderivate $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-CR}_n$ und auf die in der Literatur unbekannten Sulfenylderivate $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SR}_n$ eingegangen, die zum Teil auf neuartigen Darstellungswegen zugänglich sind.

2.2.1. Tris(trimethylsilyl)hydrazin-Derivate des Typs (Me₃Si)₃N₂-CR_n

2.2.1.1. Allgemeines

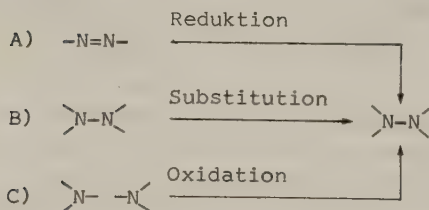
Bei grundlegenden Untersuchungen über die Silylierung von Hydrazin wurden auch Organylhydrazine eingesetzt, die zu den ersten Organyl-tris(trimethylsilyl)hydrazinen führten^{37,61}).

Umsetzungen von LiTrSH bzw. BSD mit Kohlenstoffhalogeniden bzw. Kumulenen des Typs X=C=Y ergaben weitere Synthesemöglichkeiten für diese Verbindungsklasse.

CS₂- bzw. COS-Derivate von TrSH thermolysieren zu Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat, einem Pseudohalogendisilazan (vgl. Kapitel 2.3.3.).

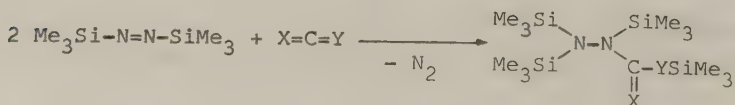
2.2.1.2. Darstellung

Grundsätzlich gibt es 3 Möglichkeiten zur Synthese von Hydrazinen:

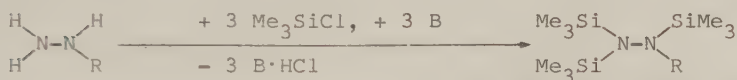


Für den speziellen Fall der Organyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazine läßt sich dieses Schema wie folgt verfeinern:

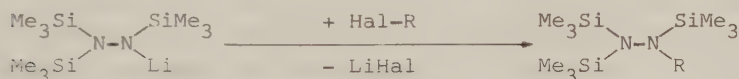
- A) Reduktion (bzw. Disproportionierung) von Bis(trimethylsilyl)diimin (Reduktion der Diiminstickstoffe um eine Oxidationsstufe)



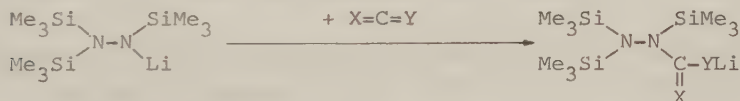
- B) Substitutionen an Hydrazinen (ohne Änderung der Oxidationsstufen der Stickstoffe)
- B1) Silylierung von Organylhydrazinen
(letzter Silylierungsschritt erst nach Metallierung mit Alkaliorganylen)



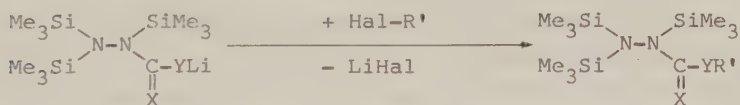
- B2) Substitutionen an Tris(trimethylsilyl)hydraziden



- B3) Insertionen von $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ in LiTrSH



- B4) Reaktionen am Organylliganden



- C) Oxidationen von Aminen (Oxidation der Aminstickstoffe um eine Oxidationsstufe)



Eine N,N-Wurtz-Synthese mit silylierten Aminen konnte bisher nicht verifiziert werden⁶²⁾.

In Tabelle 6 sind die dargestellten Organyl-tris(trimethylsilyl)hydrazine zusammengestellt.

2.2.1.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

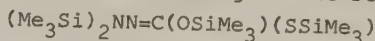
Tabelle 7 informiert über physikalische und spektroskopische Daten der dargestellten Organyl-tris(trimethylsilyl)hydrazine.

Die Deutung der ^1H -NMR- und IR-Spektren gibt in einigen Fällen Probleme auf:

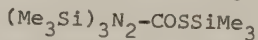
Die ^1H -NMR-Spektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ weisen sechs Me_3Si -Signale auf. Jeweils drei Signale stehen zueinander im Flächenverhältnis 2 : 1 : 1, wobei diese beiden Dreiergruppen untereinander ein Verhältnis von etwa 2 : 1 zeigen. Ein Erhöhen der Temperatur der Probe in Tetralin bewirkt ein Verbreitern der Signale. Bei 125°C koaleszieren die Signale zu zwei breiten Hügeln, die bei weiterer Temperatursteigerung wieder scharf werden. Das Temperaturverhalten ist reproduzierbar.

Grundsätzlich gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten für die bei Raumtemperatur beobachteten sechs Signale (N-Inversion⁶³) entfällt, da der Stickstoff wohl planar ist):

a) Rotationshinderung um die Doppelbindung⁶⁴



b) Rotationshinderung um die Einfachbindung⁶⁵



Da im IR-Spektrum keine $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung beobachtet wird, ist es höchst unwahrscheinlich, daß cis-trans-isomere Hydrazone vorliegen. Für sehr naheliegend wird deshalb eine Rotationshinderung um die C-N-Bindung gehalten, die ein Gleichgewicht zweier konformerer Formen bei Temperaturen $< 125^\circ\text{C}$ ergibt.

Ob mit der Temperaturerhöhung allein die Rotationshinderung aufgehoben wird, oder ob zusätzlich Silylgruppenwanderungen eintreten (Bildung des Hydrazons), kann mit der verwendeten Meßmethode nicht entschieden werden.

Die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3$ zeigt bei Raumtemperatur lediglich drei Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 2 : 1 : 1.

Tabelle 6: Darstellung von Organyl-tris(trimethylsilyl)hydrazinen $(Me_3Si)_3N_2-CR_n$

CR _n	Verf.	Reaktanden	Ausb.	Kap.	Verf./Lit.
Me	B1)	MeN ₂ H ₃ /Me ₃ SiCl/LiBu	20 %		l.c. 37
CH ₂ Ph	B1)	PhCH ₂ N ₂ H ₃ /Me ₃ SiCl/LiBu	25 %		l.c. 42
Ph	B1)	PhN ₂ H ₃ /Me ₃ SiCl/LiBu			l.c. 61
CH=CHCl		LiTrSH/CH ₂ Cl ₂	15 %	1.1.1.	?
CO ₂ Li	B3)	LiTrSH/CO ₂	98 %	1.2.1.2.	50
COSLi	B3)	LiTrSH/COS	97 %	1.2.1.2.	52
CS ₂ Li	B3)	LiTrSH/CS ₂	95 %	1.2.1.2.	54
TolSO ₂ NCsLi	B3)	LiTrSH/TolSO ₂ NCS	42 %	1.2.1.2.	56
PhSO ₂ NCOLi	B3)	LiTrSH/PhSO ₂ NCO	94 %	1.2.1.2.	58
.CO ₂ SiMe ₃	A)	2 BSD/CO ₂	84 %		l.c. 22
	B4)	LiTrSH·CO ₂ /Me ₃ SiCl	88 %		l.c. 22
COSSiMe ₃	A)	Li ₂ BSh·CO ₂ /2 Me ₃ SiCl	a)	1.2.1.2.	61 (Ann.)
	B4)	2 BSD/COS	68 %	1.2.1.2.	66
		LiTrSH·COS/Me ₃ SiCl	85 %	2.2.1.4.	89
		Li ₂ BSh·COS/2 Me ₃ SiCl	a)	1.2.1.2.	64
CS ₂ SiMe ₃	A)	2 BSD/CS ₂	26 %	1.2.1.2.	67
	B4)	LiTrSH·CS ₂ /Me ₃ SiCl	81 %	2.2.1.4.	91
		Li ₂ BSh·CS ₂ /2 Me ₃ SiCl	a)	1.2.1.2.	65

a) Ausbeute nahezu quantitativ (laut ¹H-NMR-Spektrum);
 LiTrSH = (Me₃Si)₃N₂Li; Li₂BSh = (Me₃Si)₂N₂Li₂; BSD = Me₃SiN=NSiMe₃;

Tabelle 7: Physikalische und spektroskopische Daten von Organyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazinen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-CR}_n$ (Kap., Vers. bzw. Lit. vgl. Tabelle 6)

CR_n	Kp. (°C/Torr)	Fp. (°C)	Zers.p. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen (Hz, TMS, Et_2O) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ Me_3SiN CR_n
Me	37/HV	51		- 7,2 (18); - 4,8 (9); -159 (3) - 5,4 (18) ^{a)} ; - 8,4 (9); -241 (2); - 9,5 (18) ^{b)} ; -24,0 (9); -430 (M, 5) -11,3 (18); -15,1 (9); -305 (D, 1) ^{c)} ; - 9,2 (4); -15,3 (1); -16,9 (1, 1) ^{d)} - 7,2 (18); -15,6 (9) ^{d)} -14,3 (18); -26,6 (9) ^{d)} -14,7 (18); -31,7 (9) e)
CH_2Ph	80-85/HV			
Ph	68/O, 5			
CH=CHCl	110/ÖV	113-115		
CO_2Li			160	
COSLi			170	
CS_2Li			125	
$\text{ToISO}_2\text{NCsLi}$			160	
$\text{PhSO}_2\text{NCOLi}$			180	
CO_2SiMe_3	67-68/HV		200	- 8,7 (18); -16,3 (9); -16,7 (9) ^{d)} -14,5 (4); -10,5 (2); -20,7 (2) ^{d)} ; -24,0 (2); -26,2 (1); -29,4 (1) ^{d)} -16,7 (18); -29,7 (9); -30,6 (9) ^{d)}
COSSiMe_3	92-94/HV		200	
CS_2SiMe_3	100/HV ^{f)}	61- 63	110	

a) Lsgm. Pentan; b) Lsgm. CCl_4 ; c) J 11 Hz; d)

e) definitive Zuordnung nicht möglich;
f) mehrere Me_3Si -Signale vgl. Versuchsteil; nur gereinigtes Produkt (sonst Zers.);

Zunächst sollte man auch bei diesem Verbindungsbeispiel eine im ^1H -NMR-Spektrum nachweisbare Rotationshinderung erwarten. Es ist aber zu bedenken, daß beide Konformationsisomeren nicht durch Rotation, sondern durch - im allgemeinen schnelle - 1,3-Silylwanderung ineinander übergehen müßten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ wurde bereits früher besprochen und dabei sehr vorsichtig gedeutet²²⁾. Im IR-Spektrum treten im Bereich von $1640 - 1700\text{ cm}^{-1}$ zwei Banden auf, die $\nu_{\text{C=O}}$ bzw. $\nu_{\text{C=N}}$ zugeordnet werden können. Möglicherweise liegt ein Gleichgewicht zweier sehr rasch ineinander umwandelbarer Konstitutionsisomeren vor:



Bei Hydrazin- und Hydrazonform kann zusätzlich eine Rotationshinderung um die CN-Bindung angenommen werden.

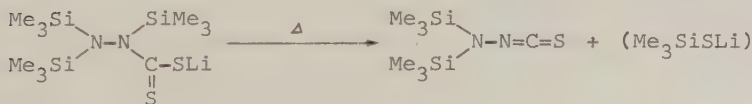
Einen tieferen Einblick in die gesamte Problematik würden gemischt substituierte Derivate ermöglichen.

2.2.1.4. Chemische Eigenschaften

Die Reaktivität der Organylsilylhydrazine wurde an den Addukten $\text{LiTrSH} \cdot \text{X}=\text{C}=\text{Y}$ und deren Silylestern untersucht.

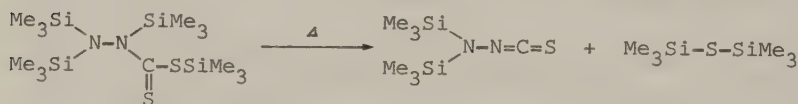
2.2.1.4.1. Thermolysen

Die Einlagerungsverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li} \cdot \text{CS}_2$ thermolysiert bei 125°C am ziehenden HV im Laufe von 6 Stunden zu Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat und Me_3SiSLi , das sich seinerseits in Hexamethyldisilthian und Lithiumsulfid zersetzt ($2\text{ Me}_3\text{SiSLi} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3 + \text{Li}_2\text{S}$) (Versuch 55):

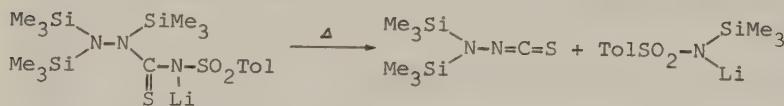


Bei diesem Verfahren handelt es sich um die präparativ günstigste Methode zur Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (Kapitel 2.3.3.). Als Nebenprodukte entstehen $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und Schwefel (Thermolyseprodukte von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$; vgl. Kapitel 2.3.3.4.1.).

Die Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3$ (Versuch 92) erfolgt bereits unter schonenderen Bedingungen (110°C ; 1 Stunde) ohne nennenswerte Nebenprodukte. Von Nachteil ist aber, daß etwa 15 % der Ausgangssubstanz unzersetzt in die Vorlage übergehen:



Die Reindarstellung des Addukts von LiTrSH und $\text{TolSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}$ gelang bisher nicht (protonenaktive CH_3 -Gruppe?). Die Thermolyse der erhaltenen Einlagerungsverbindung verläuft bei 160°C (Versuch 57) gemäß



Als Nebenprodukt fällt Tris(trimethylsilyl)hydrazin an, das von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ nur schwer abgetrennt werden kann.

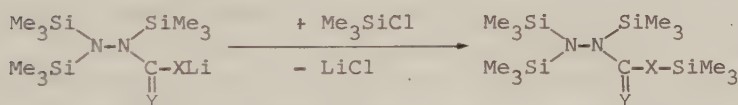
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li} \cdot \text{COS}$ zerfällt erst bei 170°C u.a. zu Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat. Da die Nebenprodukte bereits überwiegen, ist an eine präparative Nutzung nicht zu denken (Versuch 53).

Die Thermolyse des entsprechenden Silylesters Tris(trimethylsilyl)hydrazin-thiocarbonsäure-trimethylsilylester bei 200°C im abgeschlossenen Rohr ergibt die Silylverbindungen $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ (Versuch 90).

Eine entsprechende Bildung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{O}$ bei der Thermolyse der sauerstoffhaltigen Addukte wurde nicht beobachtet. Als Thermolyseprodukte von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}\cdot\text{CO}_2$ wurden Hexamethyldisiloxan und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ identifiziert (Versuch 51). Der Silylester $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ zersetzt sich bei 200°C in die Silylprodukte $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und wenig $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ (Versuch 95). Das gleiche Ergebnis erhält man beim Erhitzen des Addukts $\text{LiTrSH}\cdot\text{PhSO}_2\text{NCO}$ (Versuch 59).

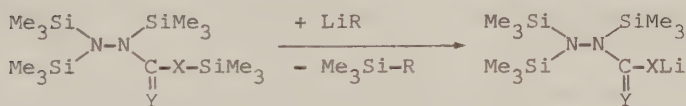
2.2.1.4.2. Reaktionen am Organylrest

Die Addukte $\text{LiTrSH}\cdot\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ lassen sich mittels Me_3SiCl in neue Silylester verwandeln:



X=C=Y	O=C=O	O=C=S	S=C=S	PhN=C=O
Versuch	l.c. 22	89	91	60

Die Reaktionen sind in einigen Fällen umkehrbar:



X=C=Y	O=C=S	S=C=S
R	Me	Bu
Versuch	93	94

2.2.2. Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin und weitere Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-Sk}_n$

2.2.2.1. Allgemeines

Im Gegensatz zu der sehr umfassenden Chemie der Aminosulfane (vgl. Kapitel 2.3.1.) wurden organylsubstituierte Hydrazinosulfane nur von O. Diels⁶⁶⁾ und K.-H. Linke⁶⁷⁻⁷⁸⁾ bearbeitet. Die Strukturanalysen einiger cyclischer Verbindungen geben Aufschluß über die sterischen Verhältnisse des N-N-S-Systems^{74,77,78)}.

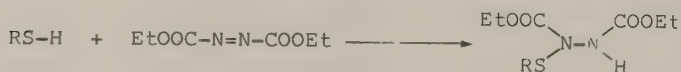
Ein Derivat eines silylsubstituierten, cyclischen Dihydrazinodisulfans stellte G. Ziegler her⁹⁾.

Die Umsetzungen von LiTrSH mit kumulierten Systemen des Typs $\text{X}=\text{S}=\text{Y}$, mit Schwefelhalogeniden, Sulfonylhalogeniden und Disulfanen eröffneten den Zugang zu acyclischen, silylsubstituierten Hydrazinosulfanen. Dabei gelang auch die Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin, dem persilylierten Derivat des unbekannten Grundkörpers $\text{H}_3\text{N}_2\text{SH}$.

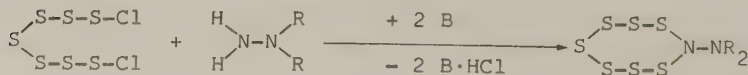
2.2.2.2. Darstellung

Die organylsubstituierten Hydrazinosulfane wurden nach zwei Verfahren hergestellt:

a) Addition von Mercaptanen an Azoverbindungen, z.B.⁶⁶⁾



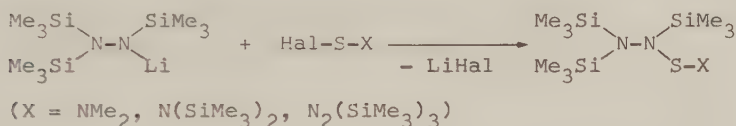
b) Umsetzung von Sulfonylhalogeniden mit disubstituierten Hydrazinen (überschüssige Base fängt das entstehende HCl ab), z.B.⁷¹⁾



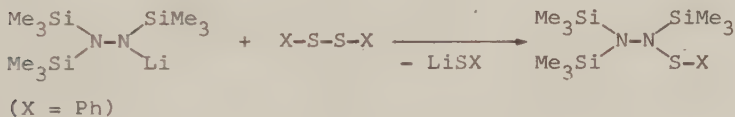
Aus den Untersuchungen über die Reaktivität von LiTrSH schälten sich vier grundsätzliche Möglichkeiten zur Synthese von silylierten Sulfenylhydrazinen heraus:

A) Aufbau der N-S-Bindung ohne Änderung der Oxidationsstufen

A1) aus LiTrSH und Sulfenylhalogeniden (Kapitel 1.1.4.2.)

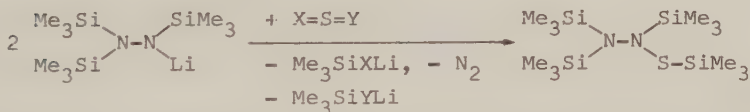


A2) aus LiTrSH und Disulfanen (vgl. Kapitel 1.1.4.2.)



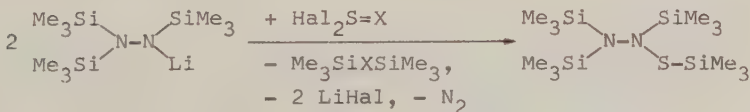
B) Aufbau der N-S-Bindung mit Änderung der Oxidationsstufen

B1) aus LiTrSH und kumulierten Systemen des Typs X=S=Y (vgl. Kapitel 1.2.2.)



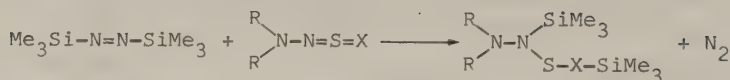
(X, Y = O, NPh; mechanistische Vorstellungen vgl. Kapitel 2.1.3.)

B2) aus LiTrSH und Hal₂S=X (vgl. Kapitel 1.1.4.1.)



(X = O; mechanistische Vorstellungen vgl. Kapitel 2.1.3.)

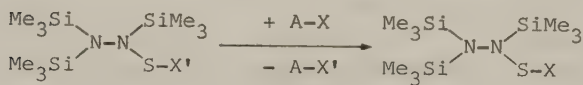
B3) aus BSD und $R_2N-N=S=X$



(X = O, NR, NNR_2)

Für $R = SiMe_3$ fehlen die Voraussetzungen für eine Synthese, da die Aminokumulensysteme instabil sind (vgl. Kapitel 2.1.3.)

C) Reaktionen an S-funktionellen Hydrazinosulfanen (vgl. Kapitel 2.2.2.4.2.)



(X' = $SiMe_3$, Br; X = Br, $SiMe_3$, $N(SiMe_3)_2$, $N_2(SiMe_3)_3$)

Tabelle 8 unterrichtet über die dargestellten silylsubstituierten Hydrazinosulfane.

2.2.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

In Tabelle 9 sind die Siede- und Schmelzpunkte sowie die 1H -NMR-Daten der Hydrazinosulfane zusammenfassend wiedergegeben.

Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin kann als Modellsubstanz des unsubstituierten Grundkörpers H_3N_2SH angesehen werden. Die Substanz ist hydrolyseempfindlich und siedet bei $80^\circ C/HV$ (unter teilweiser Zersetzung). Als S-funktionelles Sulphenylhydrazin eröffnet die Verbindung präparative Möglichkeiten (vgl. Kap. 2.2.2.4.).

Das IR-Spektrum von $(Me_3Si)_3N_2-S-SiMe_3$ wird mit Hilfe des beschriebenen Vergleichsspektrums von Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin⁷⁹⁾ zugeordnet (vgl. Abbildungen 1a und 1b; Zuordnungen der Absorptionen vgl. Anhang, Tabelle 24).

Tabelle 8: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfan-Derivaten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-R}_n$

R_n	Verf.	Reaktanden	Ausb.	Kap.	Vers.
C_6H_5	A2)	LiTrSH/PhSSPh	61 %	1.1.4.2.	96
SiMe_3	B2)	2 LiTrSH/ SOCl_2	23 %	1.1.4.1.	31
	B1)	2 LiTrSH/ PhN=S=O	38 %	1.2.2.	73
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr/BSO}$	a)	2.2.2.4.2.	41
NMe_2	A1)	LiTrSH/ Me_2NSCl	76 %	1.1.4.2.	35
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	A1)	LiTrSH/ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$	46 %	1.1.4.2.	36
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	81 %	2.2.2.4.2.	100
$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	A1)	2 LiTrSH/ SCl_2	32 %	1.1.4.2.	32
	A1), C)	LiTrSH/ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$	67 %	1.1.4.2.	39
$\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$	A1)	LiTrSH/ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$	74 %	1.1.4.2.	38
$\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$	A1)	2 LiTrSH/ S_2Cl_2	31 % ^{b)}	1.1.4.2.	34
Br	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3/\text{Br}_2$	93 % ^{c)}	2.2.2.4.2.	97
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSN}_2(\text{SiMe}_3)_3/\text{Br}_2$ ^{d)}	a)	2.2.2.4.2.	99
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSN}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Br}_2$	a)	2.2.2.4.2.	98

a) Ausbeute nahezu quantitativ laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrumb) nur im Gemisch mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ erhalten

c) Rohausbeute

d) Umsetzung mit dem Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-S-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$

Tabelle 9: Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfan-Derivaten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{S}-\text{R}_n$ (Bezugskap. bzw. Vers. vgl. Tab.8)

R_n	Kp. (°C/Torr)	$^1\text{H-NMR-Versch. (Hz; iTMS; Et}_2\text{O)}$		
		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$	Me_3SiN	R_n
C_6H_5	100/HV	- 5,0 (18);	-18,2 (9);	-440 (M; 9)
SiMe_3	80/HV ^{a)}	-14,8 (18);	-20,4 (9);	- 11,3 (9)
NMe_2	100/HV ^{b)} 141-4 ^{c)}	-12,6 (18);	-12,3 (9);	-175 (6)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	83-4 ^{c)}	-14,5 (18);	-20,3 (9);	- 17,0(18)
$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	125-7 ^{d)}	-15,3 (36);	-18,3 (18)	
$\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$		-14,2 (18);	-15,9 (27) ^{e)}	
$\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$	^{g)}	-14,2 (36);	-16,5 (18)	
Br		-15,0 (18) ^{f)} ; -20,4 (9)		

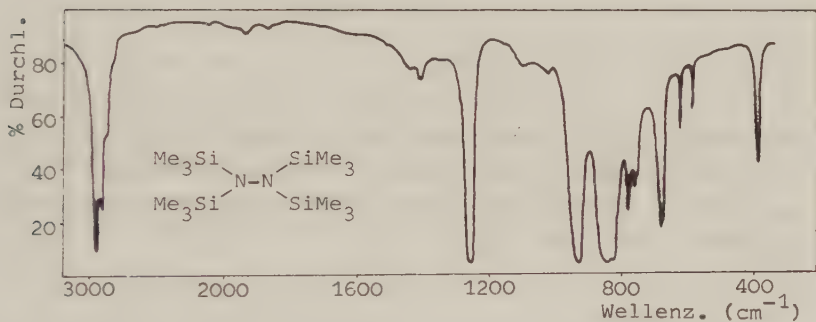
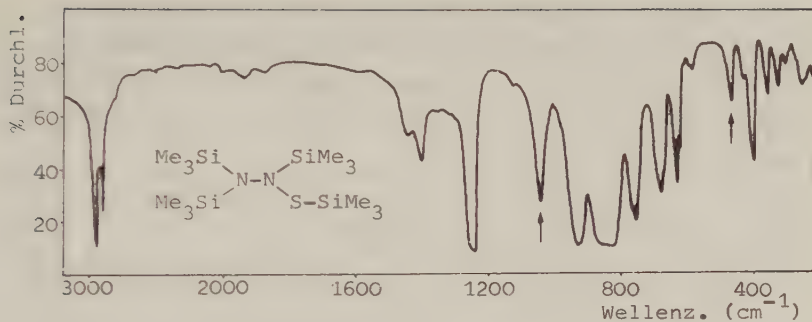
a) teilweise Zersetzung; b) Sbp.; c) Fp. (°C); d) Zersetzung unter Gasentwicklung; e) Überlagerung von 2 Me_3Si -Signalen; f) breit; g) nur im Gemisch mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{S}-\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$;

Die IR-Absorption bei 1041 cm^{-1} kann sicher der $\nu_{\text{N-N}}$ -Schwingung zugeschrieben werden. Die der ν_{SSi} -Schwingung zugeordnete Absorption bei 459 cm^{-1} wird durch die wenigen vorhandenen Literaturdaten gestützt (für RSSiMe_3 ν_{SSi} 454 - 461 cm^{-1} ; R = Me, Ph, H^{80,81}). Schwieriger erscheint die Zuordnung der $\nu_{\text{N-S}}$ -Schwingung, die im Bereich von 800 cm^{-1} liegen sollte (760 cm^{-1} bei Organylhydrazinosulfanen⁷¹).

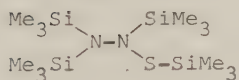
2.2.2.4. Chemische Eigenschaften

Die vollsilylierten Hydrazinosulfane sind thermolabile Verbindungen und können entweder nicht oder nur unter teilweiser Zersetzung destilliert werden.

Die Reaktivität der Hydrazinosulfane beruht auf dem sowohl elektrophil als auch nucleophil angreifbaren Schwefel.



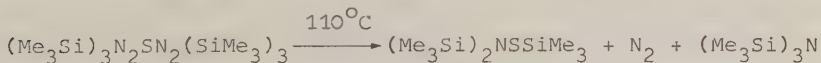
Abbildungen 1a und 1b: Infrarot-Spektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$



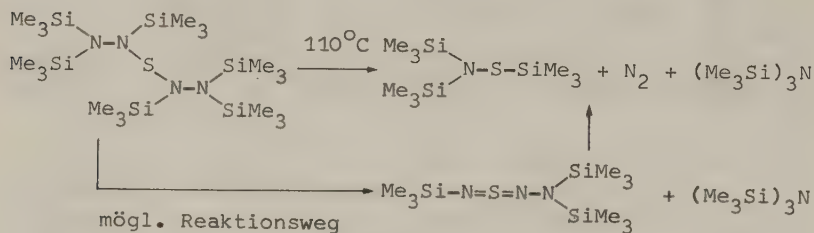
Zuordnung	$\nu_{\text{N-N}}$	$\nu_{\text{N-S}}$	$\nu_{\text{S-Si}}$
Wellenzahl (cm^{-1})	1041	?	459

2.2.2.4.1. Thermolysen

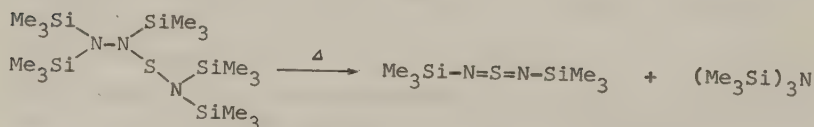
Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinosulfan zerfällt bei 110°C (Versuch 33) zu etwa 75 % nach der Summengleichung



Unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ bildet sich vermutlich intermediär $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$. Aus einigen anderen Reaktionen (vgl. Kapitel 2.1.3.) ist bekannt, daß sich Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}=\text{X}$ (hier $\text{X} = \text{NSiMe}_3$) unter Stickstoffabspaltung stabilisieren:



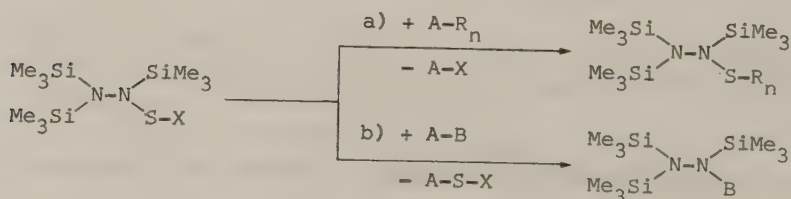
Ein erfreulich übersichtliches und einheitliches Bild gibt die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminosulphenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin (Versuch 37). Die Verbindung zerfällt bei 100°C in Analogie zum Hauptzerfall des Dihydrazinosulfans (s. oben) glatt gemäß



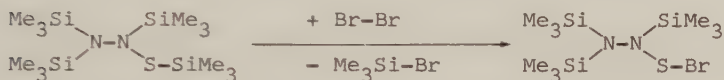
2.2.2.4.2. Reaktivität

Zwei Reaktionstypen sollen unterschieden werden:

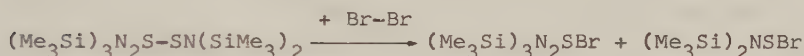
- Reaktionen unter Erhalt der N-S-Bindung
- Reaktionen unter Spaltung der N-S-Bindung



Zu a): Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-SiMe}_3$ mit äquimolaren Mengen Brom (Versuch 97) eröffnete einen Zugang zu dem präparativ nützlichen, silylierten Hydrazinosulfenylbromid:

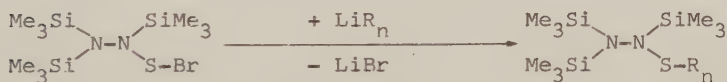


Bis(trimethylsilyl)aminothiosulfenyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazin setzt sich mit Brom (Versuch 98) unter Disulfidspaltung zu Sulfenylbromiden um:



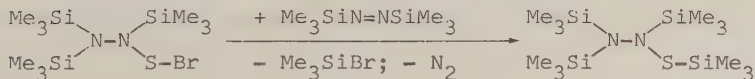
Entsprechend verläuft die Reaktion von Brom mit Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinodisulfan $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{S-SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ unter Bildung von zwei Äquivalenten Tris(trimethylsilyl)-hydrazinosulfenylbromid $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{S-Br}$ (Versuch 99).

Ein Austausch des Halogens in Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfenylbromid erfolgt vorzugsweise mit basischen Lithiumverbindungen:



R_n	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$
Versuch	100	39

Stellvertretend für das präparativ schwer zugängliche LiSiMe_3 ¹⁷⁾ kann BSD für die Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin eingesetzt werden (Versuch 41):



Zu b): Reaktionen unter Spaltung der N-S-Bindung dürften ablaufen, wenn man z.B. Lithium-organyle mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-SiMe}_3$ umsetzt, wie ein Testversuch zeigt (vgl. analoge Umsetzung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$, Kap. 2.3.1.4.3.)

2.2.2.5. Abschließende Bemerkung zu silylierten Hydrazinosulfanen

Die silylsubstituierten Hydrazinosulfane weisen gegenüber den organylsubstituierten Derivaten folgende Positiva auf:

- a) Sie sind leichter darstellbar (keine Anwendung des Verdünnungsprinzips, keine Dünnschichtchromatographie).
- b) Sie thermolysieren übersichtlicher.
- c) Sie eröffnen aufgrund der funktionellen Gruppen präparative Möglichkeiten.

2.3. Derivate von Bis(trimethylsilyl)amin des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$

Die Darstellung der Alkalisalze von Bis(trimethylsilyl)amin ("Wannagat-Salze")⁸²⁾, die als Modellverbindungen für die schwer handhabbaren, unlöslichen Alkalimetallamide H_2NM angesehen werden können, leitete intensive Untersuchungen zur Synthese von Metall- und Nichtmetallderivaten von Bis(trimethylsilyl)amin ein⁸³⁻⁸⁵⁾.

Die Darstellung der bekannten Bis(trimethylsilyl)amin-Elementverbindungen erfolgte nach den beiden Verfahren, die bereits für die Synthese von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-Derivaten (Kapitel 2.2.) angegeben wurden:

- a) Silylierung des Amins $\text{R}_n\text{E-NH}_2$ mit Me_3SiCl oder anderen Silylierungsmitteln (Mit Me_3SiCl gelingt der Einbau der zweiten Me_3Si -Gruppe meist erst nach einer Metallierung.):



- b) Umsetzung eines Bis(trimethylsilyl)amids mit einem Elementhalogenid (Mit Elementdihalogeniden entsteht oft eine Diaminoelementverbindung.):



Für einen knappen Überblick werden in Tabelle 10 aus der Fülle der dargestellten Derivate einige Nichtmetall-Elementverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$ vorgestellt.

Tabelle 10: Einige Nichtmetall-Elementverbindungen von
Bis(trimethylsilyl)amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$

ER_n	Edukte	Lit./Kap.
H	$\text{NH}_3/\text{Me}_3\text{SiCl}$	1.c. 86
Me	$\text{MeNH}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$	1.. 87
NR_2	→	Kap. 2.1. u. 2.2.
P=NR	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM/PCl}_3$	1.c. 26
PR_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM/R}_2\text{PCl}$	1.c. 84
P(=NR)_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP=NSiMe}_3/\text{Me}_3\text{SiN}_3$	1.c. 48
P(=X)R_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM/POCl}_3$	1.c. 88
OR	$\text{H}_2\text{NOH/Me}_3\text{SiCl/LiBu}$	1.c. 89 - 91
SR	→	Kap. 2.3.1.
S(=X)R	$\text{Me}_3\text{SiN=S=O/LiMe/Me}_3\text{SiCl}$	1.c. 84
F	unbekannt	
Cl, Br, I	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM/R}^-\text{-Hal}$	1.c. 92, 93
		Kap. 2.3.6.
Pseudohal.	→	Kap. 2.3.2.-2.3.5.

Wenig bearbeitet wurden bisher (vermutlich wegen fehlender Synthesemöglichkeiten) Bis(trimethylsilyl)aminosulfane, auf die im Kapitel 2.3.1. näher eingegangen wird. Pseudohalogen-disilazane - bisher gänzlich unbekannt - werden in den Kapiteln 2.3.2. bis 2.3.5. vorgestellt.

2.3.1. Tris(trimethylsilyl)thionhydroxylamin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$
und weitere Bis(trimethylsilyl)aminosulfan-Derivate
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-R}_n$

2.3.1.1. Allgemeines

Die Chemie der Aminosulfane (auch Sulfenamine genannt) R_2NSR ist durch ihre industrielle Bedeutung (Vulkanisation, Pflanzenschutz)⁹⁴⁾ intensiv untersucht worden.

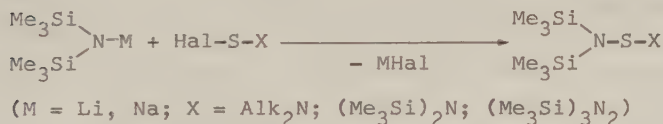
Silylierte Aminosulfane wurden bisher in Einzelfällen beschrieben⁹⁵⁻⁹⁹). Neue Synthesen eröffneten sich durch Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)diimin mit kumulierten Systemen des Typs $X=S=Y$. Die Reaktionen bescherten mehrere Darstellungsmöglichkeiten zur Synthese des persilylierten Derivats von Thiohydroxylamin $(Me_3Si)_2N-S-SiMe_3$ (H_2N-S-H ist bisher nur postuliert worden^{100,101}). Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin wurde zum Ausgangspunkt für die Synthese einiger neuer, silylierter Aminosulfan-Derivate $(Me_3Si)_2N-S-R_n$. Im Verlauf dieser Untersuchungen gelang auch die Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat $(Me_3Si)_2N-S-C\equiv N$, eines silylierten Pseudohalogenamins (vgl. Kap. 2.3.5.).

2.3.1.2. Darstellung

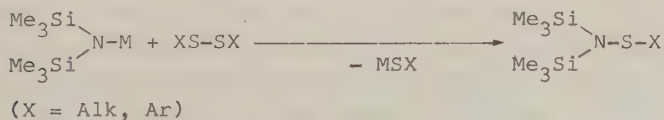
Aus den Umsetzungen von $LiTrSH$ bzw. BSD mit Elementhalogeniden und -chalkogeniden ergeben sich (unter Berücksichtigung von Literaturstudien) zusammenfassend drei grundsätzliche Synthesemöglichkeiten:

A) Aufbau der N-S-Bindung

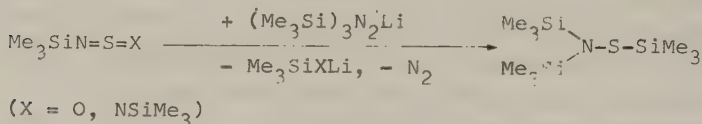
A1) aus Bis(trimethylsilyl)amiden und Sulfenylhalogeniden (vgl.^{95,99}) und Kapitel 2.3.1.4.2.)



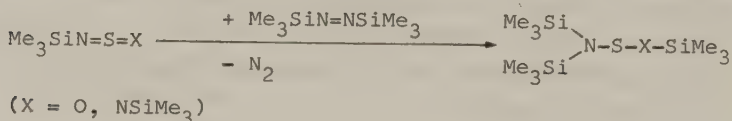
A2) aus Bis(trimethylsilyl)amiden und Disulfanen⁹⁸⁾



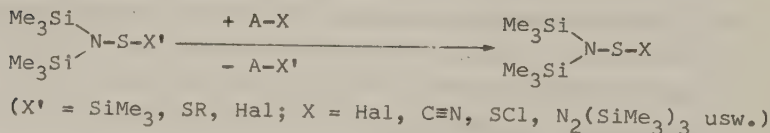
- B) Reduktion von Schwefelverbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{X}$
 B1) mit LiTrSH (vgl. Kapitel 1.2.2.)



- B2) mit BSD (vgl. Kapitel 1.2.2.)



- C) Reaktionen an S-funktionellen Sulfenaminen (vgl. Kapitel 2.3.1.4.2.)



Über die dargestellten Bis(trimethylsilyl)aminosulfan-Derivate $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-R}_n$ unterrichtet Tabelle 11.

Die vorgestellten Verfahren lassen sich natürlich auch zur Synthese von N-Organyl-N-trimethylsilyl-aminosulfan-Derivaten anwenden. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die dargestellten Derivate des Typs $\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-S-X}$.

2.3.1.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

In den Tabellen 13 und 14 sind die physikalischen und spektroskopischen Daten von silylierten Aminosulfan-Derivaten der Typen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SR}_n$ und $\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-S-X}$ zusammengestellt. Die wenigen Daten über ¹⁴N-NMR-Verschiebungen von Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-R}_n$ finden sich in Tabelle 15⁴⁴⁾.

Tabelle 11: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminosulfan-Derivaten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-ER}_n$

ER_n	Verf.	Reaktanden	Ausb.	Kap.	Vers./L.
Alk, Ar	A2)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNA/R}_n\text{ESSER}_n$	30-80 %		1.c. 98
$\text{C}\equiv\text{N}$	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3/\text{BrC}\equiv\text{N}$	55 %	2.3.1.4.2.	106
SiMe_3	B1)	$\text{LiTrSH/Me}_3\text{SiN=S=NSiMe}_3$	68 %	1.2.2.	74
	B1)	$\text{LiTrSH/Me}_3\text{SiN=S=O}$	24 %	1.2.2.	72
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr/BSO}$	69 %	1.1.4.2.	40
NAlk_2	A1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLI/Alk}_2\text{NSCl}$	68-81 %		1.c. 99
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	A1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNA/SCl}_2$	10 %		1.c. 95
	B2)	$\text{Me}_3\text{SiN=S=NSiMe}_3/\text{BSO}$	70 %	1.2.2.	84
	A1), C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLI}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$	71 %	2.3.1.4.2.	108
$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	C)	$\text{LiTrSH}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$	46 %	1.1.4.2.	36
	A1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLI}/(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$	81 %	2.2.2.4.2.	100
OSiMe_3	B2)	$\text{Me}_3\text{SiN=S=O/BSO}$	69 %	1.2.2.	77
SSiMe_3	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl/BSO}$	56 % ^{a)}	1.1.4.2.	42
SNMe_2	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3/\text{Me}_2\text{NSCl}$	75 %	2.3.1.4.2.	104
$\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$	A1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNA/S}_2\text{Cl}_2$	10 %		1.c. 95
	A1)	$2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLI/S}_2\text{Cl}_2$	92 %	2.3.1.4.2.	136
$\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$	69 %	2.3.1.4.2.	105
SCl	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl/LiTrSH}$	74 % ^{a)}	2.3.1.4.2.	38
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3/\text{SCl}_2$	92 % ^{a)}	2.3.1.4.2.	103
Br	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3/\text{Br}_2$	85 % ^{a)}	2.3.1.4.2.	102
	C)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSN}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Br}_2$	96 % ^{a)}	2.3.1.4.2.	107

a) Ausbeute des Rohproduktes

Tabelle 12: Darstellung von N-Trimethylsilyl-aminosulfan-Derivaten R(Me₃Si)N-S-X

R	X	Verf.	Reaktanden	Ausb.	Kap.	Vers./Lit.
R ¹ CH ₂	Me	A2)	R ¹ CH ₂ (Me ₃ Si)NLi/MeSSMe	21-78 %		l.c. 98
Ph	SiMe ₃	B1)	LiTrSH/PhN=S=NPh	61 %	1.2.2.	75
Ph	N(Ph)SiMe ₃	B2)	BSD/PhN=S=NPh	10 %	1.2.2.	85
Ph	OSiMe ₃	B2)	BSD/PhN=S=O	58 %	1.2.2.	80
PhSO ₂	OSiMe ₃	B2)	BSD/PhSO ₂ N=S=O	92 %	1.2.2.	82
tBu	Cl	A1)	tBu(SiMe ₃)NH/SCl ₂	23 %		l.c.102
tBu	NH ^t Bu	C)	tBu(SiMe ₃)NSCl/tBuNH ₂	75 %		l.c.102

Tabelle 13: Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von N-Trimethylsilyl-aminosulfan-Derivaten R(Me₃Si)N-S-X (Kap., Vers. bzw. Lit. vgl. Tabelle 12)

R	X	Kp. (°C/Torr)	Fp. (°C)	¹ H-NMR-Verschiebungen (Hz; iTMS; Ether)	
				Me ₃ Si-N	R
Ph	SiMe ₃	46-48/HV		- 7,0 (9)	-430 (M, 5);
Ph	N(Ph)SiMe ₃	120/HV	68-70	+10,3 (18);	-1,6 (9)
Ph	OSiMe ₃	60-62/HV		+ 7,0 (9)	-430 (M, 10)
PhSO ₂	OSiMe ₃	a)		-27,0 (9)	-430 (M, 5);
tBu	Cl	30-31/HV		-27,0 (9)	-430 (M, 5);
tBu	NH ^t Bu	38-39/HV		-17,0 (9)	- 85 (9) ^{b)}
				-17,0 (9)	- 71 (9);
					-79,0 (9) ^{b)}

a) Destillation unter Zersetzung; b) Lsgm. CCl₄

Tabelle 14: Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von Bis(trimethylsilyl)aminosulfan-Derivaten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-R}_n$ (Kap., Vers., Lit. vgl. Tab. 11)

R_n	Kp. (°C/Torr)	Fp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (Hz; iTMS ; Et_2O) ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ R_n	
$\text{C}\equiv\text{N}$	94- 95/10		-19,0	
SiMe_3	50/ÖV		-10,5 (18);	- 16,5 (9)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	95-100/ÖV	63-65	-16,9	
$\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	a)	83-84	-14,5 (18);	- 17,0 (18); - 20,3 (9)
OSiMe_3	50/ÖV		-14,5 (18);	- 9,1 (9)
SSiMe_3	70/HV		-15,1 (18);	- 20,8 (9)
SNMe_2	60- 62/ÖV		-15,2 (18);	-168 (6)
$\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$	85- 88/HV		-14,3	
$\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$			-14,2 (18);	- 15,9 (27) ^{b)}
SCl	a)		-17,3	
Br	a)		-19,0	

a) Destillation unter Zersetzung;

b) Überlagerung von zwei Me_3Si -Signalen;

Tabelle 15: $^{14}\text{N-NMR}$ -Verschiebungen von Bis(trimethylsilyl)-aminosulfan-Derivaten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-ER}_n$

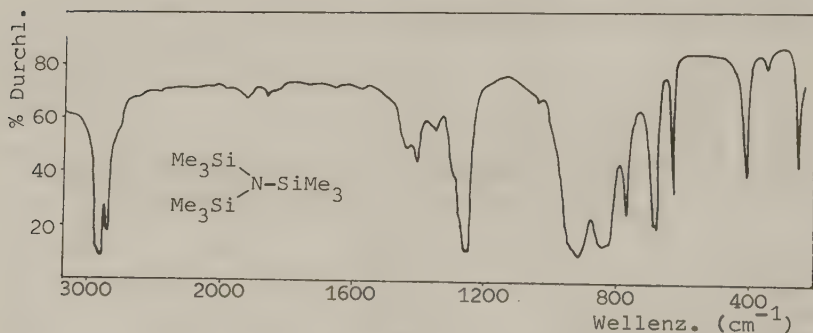
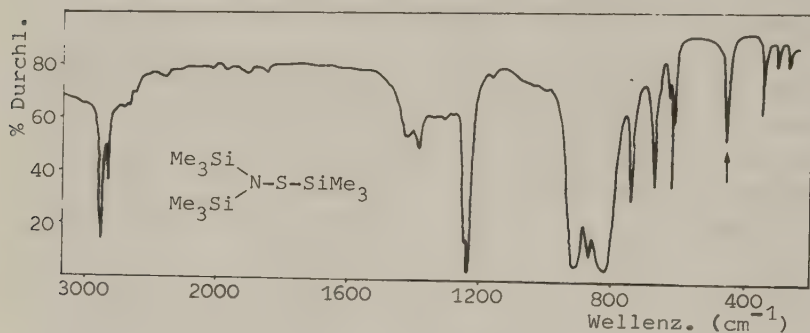
Verbindung	$^{14}\text{N}^c)$	$n_{1/2}^d)$	$^{14}\text{N}^c)$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$	+305		
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-OSiMe}_3$	+308	1100	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$	+329		
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$	+341		
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}^*$	+365		*+95

c) chemische Verschiebung gegen NaNO_3 (extern) in ppm;

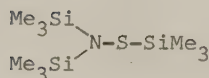
d) Halbwertsbreite in Hz;

Besondere Beachtung verdient Tris(trimethylsilyl)aminosulfan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$, das persilylierte Derivat des unbekannten Thiohydroxylamins. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ kann als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit bei $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ destilliert werden und ist bis über 100°C thermostabil.

Das IR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ wird mit Hilfe des beschriebenen Vergleichsspektrums von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_3$ ¹⁰³⁾ zugeordnet (vgl. Abbildungen 2a und 2b; Zuordnungen vgl. Anhang).



Abbildungen 2a und 2b: Infrarot-Spektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_3$ ¹⁰³⁾



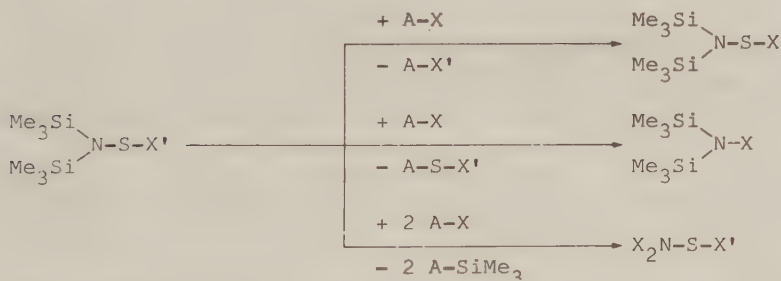
Zuordnung	$\nu \text{N-S}$	$\nu \text{S-Si}$
Wellenzahl (cm^{-1})	916 ?	459

Die Absorption bei 459 cm^{-1} kann durch Vergleich mit spärlichen, bisher vorliegenden Daten über Trimethylsilylsulfanverbindungen^{80,81)} mit ziemlicher Sicherheit der νSSi -Schwingung zugeschrieben werden. Im Raman-Spektrum (Zuordnung vgl. Anhang) tritt die entsprechende Absorption bei 452 cm^{-1} mit starker Intensität auf (Entsprechende Beobachtungen bezüglich Absorptionslage und -intensität wurden mit $\text{Me}_3\text{Si-S-H}$ gemacht: 454 cm^{-1} , st, νSSi ^{104,105)}).

Unsicher erscheint die Zuordnung der $\nu\text{N-S}$ -Schwingung bei 916 cm^{-1} (νNS für PhSNR_2 $910 - 985\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁶⁾).

2.3.1.4. Chemische Eigenschaften

Die Reaktivität der Trimethylsilyl-aminosulfan-Derivate beruht auf der Spaltbarkeit von drei verschiedenen Bindungen:



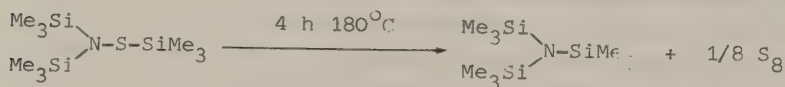
(X' = SiMe₃, Br)

Nachdem auf einige Thermolysen eingegangen wird, sollen die verschiedenen Spaltungsreaktionen nacheinander behandelt werden. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Umsetzungen unter Erhalt der N-S-Bindung geschenkt, die zur Synthese neuer silylierter Aminosulfane führen.

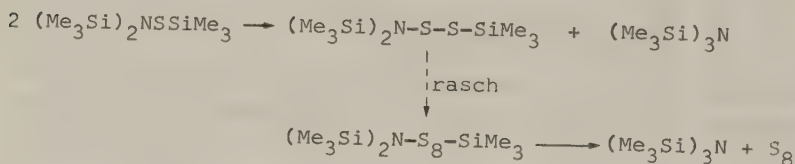
2.3.1.4.1. Thermolysen

Die Thermolyse der silylierten Aminosulfan-Derivate wurde nur in Einzelfällen untersucht.

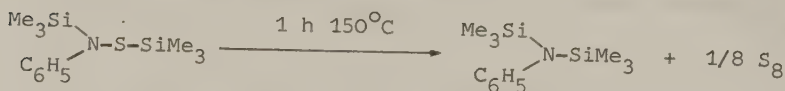
Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin zerfällt bei 180°C (Versuch 101) zu 70 % in Tris(trimethylsilyl)amin und Schwefel (daneben in viele ungeklärte Thermolyseprodukte):



Wegen der sehr sperrigen Trimethylsilylgruppen am Stickstoff kommt es erst bei 180°C zum Schwefelkettenaufbau möglicherweise nach:



Analog verläuft die Thermolyse von N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)sulfenamin (Versuch 76) zu etwa 80 % zu Bis(trimethylsilyl)anilin und Schwefel (daneben viele ungeklärte Produkte):



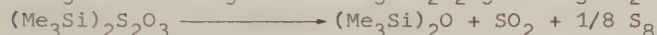
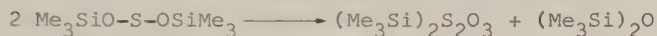
S-Trimethylsilyl-N,N-dimethylsulfenamin thermolysiert dagegen schon bei -30°C in entsprechender Weise und ist deshalb schwer in Substanz faßbar (Kapitel 1.1.4.2., Versuch 43).

Bereits aufgrund dieser wenigen Orientierungsversuche wird die Stabilität des Grundkörpers Thiohydroxylamin $\text{H}_2\text{N-S-H}$ pessimistisch beurteilt.

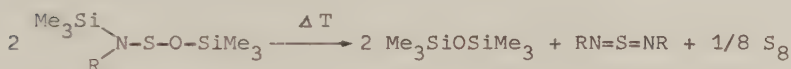
Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat zerfällt oberhalb -40°C in Hexamethyldisiloxan, SO_2 und Schwefel²⁾:



Als möglicher Reaktionsweg bietet sich an (ähnlich wie im Falle der Thermolyse von Sulfoxylsäure $\text{H}_2\text{SO}_2^{107}$):



Ganz analog ergibt die Thermolyse der entsprechenden silylierten Sulfoxylsäureamid-ester - allerdings erst bei 180°C - unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan Schwefeldiimide und Schwefel:



R	SiMe ₃	Ph
Versuch	78	81

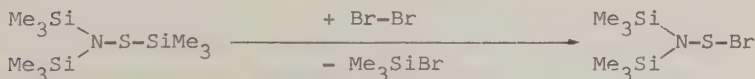
Ein anderer Thermolyseweg wird im Falle des Derivates $\text{PhSO}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-S-OSiMe}_3$ beobachtet (Versuch 83). Dabei bildet sich der äußerst hydrolyseempfindliche Silylester der Benzolsulfinsäure:



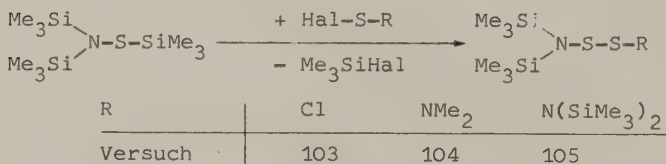
2.3.1.4.2. Reaktionen unter Spaltung der S-X-Bindung

a) Reaktionen von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin

Die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Brom (Versuch 102) verläuft vermutlich unter primärer oxidativer Addition und anschließender reduktiver Eliminierung in der Summe gemäß

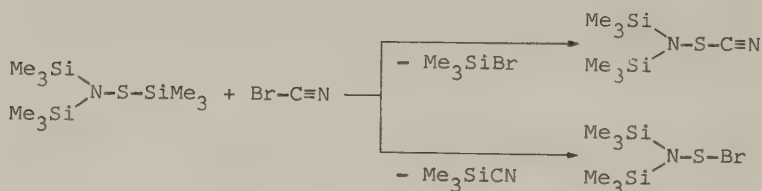


Das Verfahren läßt sich auf Schwefelhalogenide und Sul-
farylhalogenide übertragen:

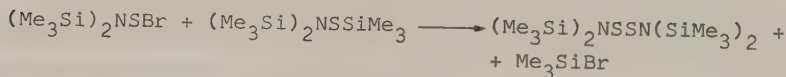


Die dargestellten Sulfenylhalogenide sind thermolabil und können wegen fehlender Reinigungsmöglichkeiten nur als Rohprodukte erhalten werden.

Auch Pseudohalogene (hier Br-C≡N, Versuch 106) reagieren mit Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin. Da sich für den Primärschritt grundsätzlich zwei Reaktionsmöglichkeiten ergeben, verläuft die Umsetzung insgesamt komplizierter:



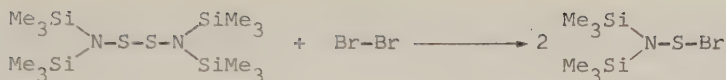
Das primär gebildete Sulfenylbromid setzt sich unter den Reaktionsbedingungen mit dem Edukt (wie oben beschrieben) zu Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodisulfan um:



Das entstandene Pseudohalogenamin (Me₃Si)₂N-S-C≡N wird in Kapitel 2.3.5. eigens besprochen.

b) Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)aminodisulfan-Derivaten

Brom spaltet die Disulfidbrücke von Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodisulfan (Versuch 107) glatt unter Bildung von Bis(trimethylsilyl)aminosulfenylbromid:



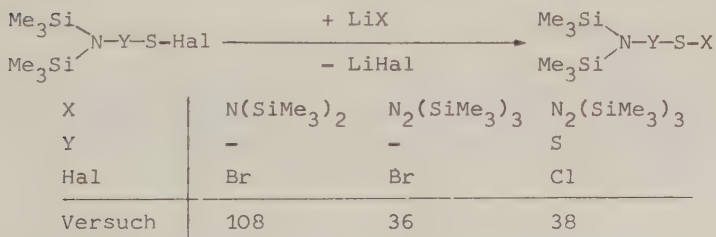
Die Umsetzung ist die Methode der Wahl für die Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{Br}$, da die Ausgangskomponente Tetraakis(trimethylsilyl)diaminodisulfan (Versuch 136) sehr leicht herstellbar ist (Dagegen ergibt die Reaktion mit Chlor nur Me_3SiCl).

Die analoge Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminothio-sulfenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin mit Brom unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{Br}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{S}-\text{Br}$ wurde bereits besprochen (Kapitel 2.2.2.4.2.; Versuch 98).

c) Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)amino[thio]sulfenylhalogeniden $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}[\text{S}]\text{S}-\text{Hal}$

Organylsubstituierte Sulfenylhalogenide wurden wegen ihrer industriellen Bedeutung als reaktive Zwischenstufen sehr intensiv untersucht^{94,108,109}). Kürzlich wurde die Synthese von ^tButyl-trimethylsilyl-aminosulfenylchlorid mitgeteilt¹⁰²). Hier sei nun auf die Reaktivität von Bis(trimethylsilyl)amino[thio]sulfenylhalogeniden eingegangen.

Lithiumbasen greifen Amino[thio]sulfenylhalogenide am elektrophilen Schwefel an: Unter LiHal-Abstraktion entstehen neue, silylierte Aminosulfan-Derivate:



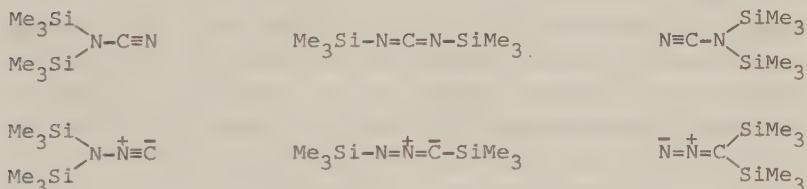
Das Vorhaben, Tris(trimethylsilyl)[thio]sulfenamin auf dem gleichen Weg mit LiSiMe_3 darzustellen, scheiterte an

2.3.2. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$

2.3.2.1. Allgemeines

Die Chemie der Isocyanide erlebte durch neue Darstellungsmethoden¹¹⁰⁾ und vielseitige Verwendbarkeit als Komplexligand¹¹¹⁾ in der letzten Zeit einen ungeahnten Aufschwung. Die neuen Synthesen ermöglichten auch den Zugang zu thermolabilen, organylsubstituierten Aminoisocyaniden¹¹²⁻¹¹⁷⁾, die nach neueren Untersuchungen durch Komplexierung am Metall stabilisiert werden können¹¹⁸⁾. Silylsubstituierte Aminoisocyanide wurden bisher nicht untersucht. Die Umsetzung von Diazomethan mit Lithiumbutyl und die anschließende Silylierung ergaben in geringen Ausbeuten eine Substanz der Summenformel $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, deren Konstitution nicht eindeutig zugeordnet werden konnte¹¹⁹⁾.

Grundsätzlich lassen sich für das Molekül " $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ " fünf acyclische Konstitutionsisomere, in welchen Kohlenstoff und Stickstoff jeweils ein Elektronenoktett zukommt, formulieren:



Von den im Formelbild wiedergegebenen, isomeren Silylderivaten ist das schon länger bekannte, farblose und therm stabile Bis(trimethylsilyl)carbodiimid $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ leicht - etwa durch Silylierung von Harnstoff - zugänglich¹²⁰⁾.

Demgegenüber scheiterten alle Versuche zur Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ^{121,122)}; es bildet sich in jedem Falle ausschließlich $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$. Offensichtlich wandelt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ während seiner

Darstellung unter Erhaltung des charakteristischen Atomgerüsts "NCN" auf dem Wege einer - auch in vergleichbaren Fällen rasch erfolgenden¹²³⁾ - Silylgruppenwanderung in thermodynamisch stabileres, tautomeres Bis(trimethylsilyl)carbo-diimid um (vgl. Kapitel 2.3.6.).

Von den Verbindungen mit dem charakteristischen Atomgerüst "NNC" existiert $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}^+=\text{C}^--\text{SiMe}_3$ wohl nur als reaktive Reaktionszwischenstufe, die rasch in Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ bzw. Bis(trimethylsilyl)diazomethan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ tautomerisiert oder anderweitig abreagiert und deshalb unter Normalbedingungen nicht isolierbar ist.

Eine Synthese der Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ wurde demgegenüber mehrfach auf dem Wege einer Silylierung des Lithiumsalzes von Diazomethan versucht¹¹⁹⁾. Dabei lieferten bereits erste Untersuchungen¹¹⁹⁾ ein Produkt der Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{C}$, das sich aufgrund seiner beobachteten spektroskopischen und chemischen Eigenschaften strukturell zunächst nicht zuordnen ließ¹¹⁹⁾ und in der Folgezeit als Bis(trimethylsilyl)diazomethan angesprochen¹²⁴⁾ sowie eindeutig charakterisiert wurde^{125)*}. Allerdings unterschieden sich die Eigenschaften des gelbgrünen, thermostabilen, in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren in $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ umwandelbaren Diazomethanderivats $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ von den Eigenschaften der ursprünglich unter etwas anderen Reaktionsbedingungen - erhaltenen farblosen bis gelben, oberhalb 100°C in $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ übergehenden Substanz $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{C}$. Tatsächlich handelt es sich bei letzterer Verbindung, wie nunmehr durch unabhängige Synthesen bewiesen werden konnte (s. nachfolgend), um Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid, also um ein Silylderivat des in Substanz bereits bekannten Aminoisocyanids $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ ^{117, 127)}.

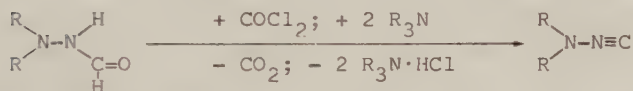
* Kürzlich erhielt G.Preiner Bis(trimethylsilyl)diazomethan bei der Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen mit Trimethylsilylazid¹²⁶⁾.

Offensichtlich entsteht mithin durch Silylierung des Lithiumsalzes von Diazomethan sowohl $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ als auch $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ reaktionsbedingte in wechselnden Ausbeuten.

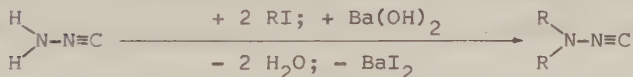
2.3.2.2. Darstellung

Die Synthese von Alkylaminoisocyaniden erfolgte

- a) durch Umsetzung von N,N-disubstituierten Formylhydrazinen mit Phosgen und tertiären Aminen¹¹⁵⁾:



- b) durch Reaktion von Isodiazomethan mit Alkyljodid in Gegenwart von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ¹¹⁷⁾



Beide Verfahren lassen sich auf die Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid nicht ohne weiteres übertragen, da die benötigten Darstellungsvorstufen nur schwer zugänglich sind. Neuartige Darstellungswege für Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid ergaben sich aus Umsetzungen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)-diimin mit Halogenkohlenwasserstoffen (Kapitel 1.1.). Bei Untersuchungen über die Reaktivität von silylierten Isocyaniddihalogeniden wurde der präparativ günstigste Weg entdeckt (Kapitel 2.1.1.4.1.).

In Tabelle 16 sind die Reaktionen aufgezählt, bei denen sich Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid bildet. Als Wegweiser dienen Hinweise auf das jeweilige Unterkapitel, in dem der einzelne Versuch besprochen wird.

Tabelle 16: Reaktionen zur Bildung von Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$

Verf.	Reaktanden	Kapitel	Vers./Lit.
1	$\text{LiTrSH}/2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$	1.1.2.1.	11
2	$\text{BSD}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$	1.1.2.1.	13
3	$\text{LiTrSH}/\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$	1.1.2.2.	14
4	$\text{BSD}/\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$	1.1.2.2.	17
5	BSD/CBr_4	1.1.2.3.	24
6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2/\text{LiBu}$	2.1.1.4.1.	87
7	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2/\text{LiBu}$	2.1.1.4.1.	87 Anm.
8	$\text{LiCHN}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$		1.c. 119

Die Verfahren 1 - 5 sind trotz guter Rohausbeuten für präparative Zwecke wenig geeignet, vor allem weil das bei den meisten Reaktionen als Nebenprodukt gebildete Tris(trimethylsilyl)hydrazin (entstanden entweder durch Thermolyse von BSD oder radikalisch aus LiTrSH) nur schwer abgetrennt werden kann.

Ein präparativ idealer Zugang zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid wurde in der nahezu quantitativ verlaufenden Reduktion von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddichlorid mit LiBu¹²⁸⁾ in Diethylether bei -78°C gefunden (Verfahren 6). Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$ mit LiBu (Verfahren 7) verläuft ganz analog; nachteilig wirkt sich aber aus, daß das Isocyaniddibromid schwerer zugänglich ist als die entsprechende Chlorverbindung.

2.3.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ stellt eine farblose, entfernt nach Isonitrilen riechende, bei $35 - 37^\circ\text{C}$ am ÖV siedende Flüssigkeit dar. Spektroskopische Daten (vgl. Tabelle 17) weisen die Verbindung unter Berücksichtigung von Analysen und Molekulargewicht als Isomeres von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und Bis(trimethylsilyl)diazomethan aus.

Tabelle 17: Einige charakteristische spektroskopische Vergleichsdaten von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$

Verbindung	UV λ_{max} (nm); $[\epsilon]$	$^1\text{H-NMR}$ (Hz; CCl_4 ; iTMS)	IR ν_{as}	Raman N_2C (cm^{-1})
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$	210	-10,0	2190 ¹²⁰⁾	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$	239 [3110] ¹¹⁹⁾	-16,0		2100
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$	249 [6320] ¹²⁵⁾ 359 [13,6]	-10,5	2040	

Im IR-Spektrum (Abbildung 3) kann die $\nu\text{N}\equiv\text{C}$ nicht beobachtet werden, was sich bei einer ersten Strukturzuordnung als Verunsicherung erwies¹¹⁹⁾ (Zuordnungen der Absorptionen von IR- und Raman-Spektrum vgl. Anhang, Tabelle 22).

Aufgrund der spektroskopischen Daten ist es möglich, die diskutierte Struktur $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{C}-\text{SiMe}_3$ auszuschließen, da nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur eine Sorte von Me_3Si -Gruppen vor-

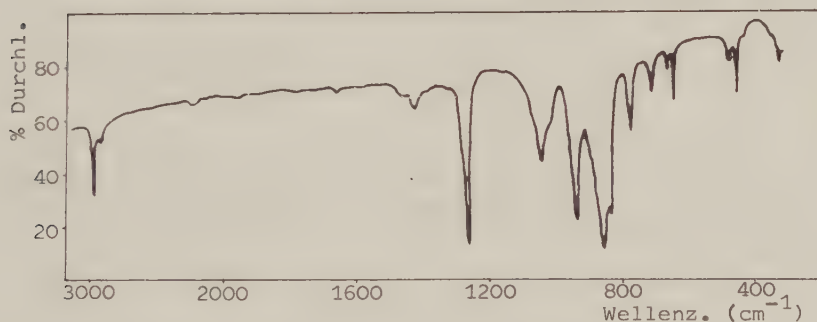


Abbildung 3: Infrarot-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$

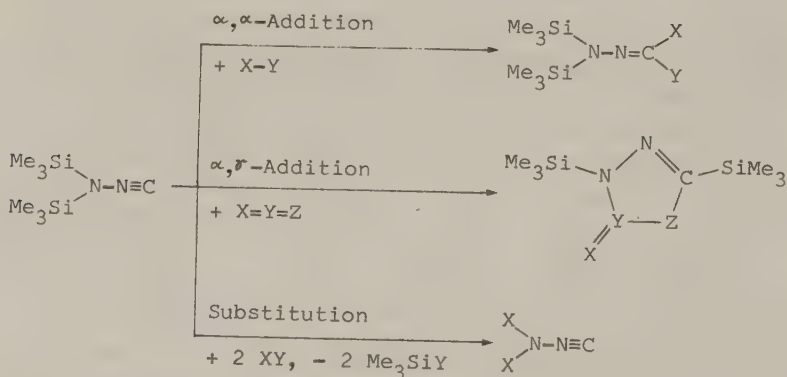
		Zuordnung	$\nu\text{N}\equiv\text{C}$	$\nu\text{N}=\text{N}$	δNNC
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{N}\equiv\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	IR	Wellenz. (cm^{-1})	a)	1032	437
	Raman	Wellenz. (cm^{-1})	2100	a)	437

a) nicht beobachtbar

liegt. Auch eine cyclische Gerüstkonstitution steht wegen der hohen, auf eine Kumulen- bzw. Dreifachbindung deutenden N_2C -Gerüstvalenzschwingung außer Betracht. Der isolierten Verbindung liegt mithin ein Aminoisocyanid-Gerüst zugrunde, für das zusätzlich die beobachtete Wellenzahlenlage der $\nu_{as} N_2C$ -Schwingung spricht (Wellenzahlenbereich für $\nu N \equiv C$ organischer Aminoisocyanide¹¹⁵): 2080 - 2100 cm^{-1}).

2.3.2.4. Chemische Eigenschaften

Die für $(Me_3Si)_2NNC$ getroffene Konstitutionszuordnung folgt nicht nur aus den Darstellungswegen und aus spektroskopischen Befunden, sondern auch aus der Reaktivität der Verbindung. Die Substanz ist mannigfachen chemischen Umsetzungen zugänglich, die ihre Ursache offenbar in den drei reaktiven Zentren des Systems - dem zweiwertigen Kohlenstoff, dem Doppelbindungssystem und der Si-N-Gruppierung - haben. So kann Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit geeigneten Eduktpartnern gemäß folgendem Übersichtsschema



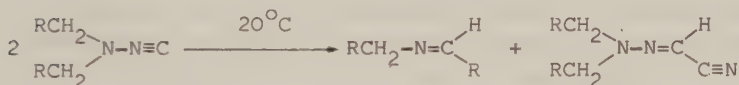
unter α, α -Addition zu Verbindungen des Typs $(Me_3Si)_2N-N=CXY$ (Wirkungsweise von $(Me_3Si)_2N-N \equiv C$ als "Carben"), unter α, σ -Addition zu Heterocyclen (Wirkungsweise von $(Me_3Si)_2N \equiv C$ als "1,3-Dipol"), unter Silylgruppensubstitution zu Aminoisocyanid-Derivaten (Wirkungsweise von $(Me_3Si)_2N-N \equiv C$ als

"Silylamin") reagieren. Dabei wirkt Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanid, bedingt durch den +I-Effekt der Silylgruppen, offenbar als Nucleophil (Base) und wird demgemäß von den elektrophilen Zentren der Reaktanden (Säuren) entweder am Aminostickstoff oder am Carbenkohlenstoff angegriffen.

Nachfolgend soll nun nach der Besprechung der Thermolyse über α,α -Additionen (Oxidationen) und α,σ -Additionen (Cycloadditionen) von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid näher berichtet werden. In einem vierten Abschnitt wird ganz kurz auf die im einzelnen noch nicht untersuchten Silylgruppensubstitutionen eingegangen.

2.3.2.4.1. Thermolyse

Im Gegensatz zu den thermolabilen, organylsubstituierten Aminoisocyaniden, die bereits bei Raumtemperatur vermutlich über einen cyclischen Übergangszustand zu Schiff'schen Basen und Glyoxylsäurenitril-hydrazonen zerfallen¹¹⁵⁾,



führt die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid erst oberhalb 100°C unter Verbindungsisomerisierung zu Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (Versuch 110):

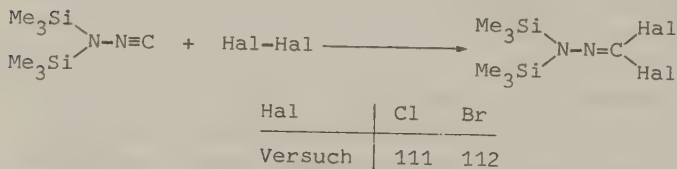


Der Zerfall erfolgt nicht nach erster, sondern nach höherer Reaktionsordnung. Es ist denkbar, daß die Thermolyse über ein nicht nachweisbares "Dimeren-Addukt" verläuft (vgl. Kapitel 2.3.4.3.).

2.3.2.4.2. α,α -Additionen (Oxidationen)

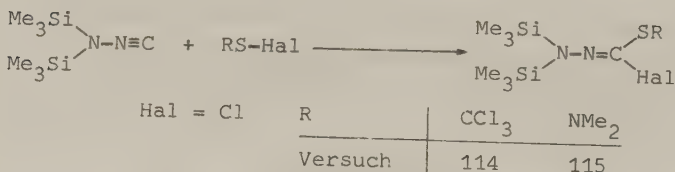
Der reaktive Isonitrilkohlenstoff addiert sowohl Nichtmetallverbindungen (Hal_2 , RSHal , S_8) unter Bildung von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CXY}$ als auch Nebengruppenmetallverbindungen, wobei N-Isocyanidkomplexe entstehen.

Die Halogenierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ mit Chlor bzw. Brom führt unter geeigneten Reaktionsbedingungen (in CCl_4 bei -20°C) quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-dihalogeniden:



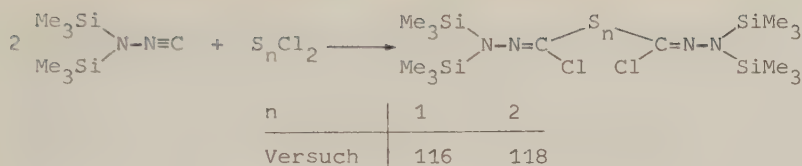
Auch Iod reagiert mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ (Versuch 113), doch ließ sich bisher das erwartete Oxidationszwischenprodukt Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddiiodid nicht fassen.

Entsprechend den Halogenen vermögen sich Sulfenylhalogenide $\text{RS}-\text{Hal}$ an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ zu addieren:



So entstehen beispielsweise beim Umsatz von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ mit den Organyl- bzw. Aminosulfenylhalogeniden Cl_3CSCl sowie Me_2NSCl die Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid-Derivate $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{SR})\text{Cl}$ in quantitativer Ausbeute.

Auch die Schwefelchloride ClSCl und ClSSCl ($\text{R} = \text{Cl}$, SCl) lagern sich - und zwar erwartungsgemäß zweimal - an Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid an:



Dazu ist noch zu bemerken:

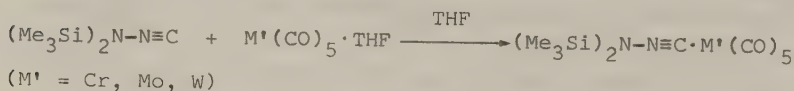
- a. Aufgrund spektroskopischer Daten (^1H -NMR, IR; vgl. Versuchsbeschreibungen) wird jeweils auf ein Gemisch von mehreren Konfigurationsisomeren geschlossen.
- b. Die als Reaktionszwischenprodukte zu fordernden Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{S}_n\text{Cl}$ konnten weder nachgewiesen noch gefaßt werden.
- c. $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}$ wurde unabhängig durch die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{SCCl}_3$ mit BSD synthetisiert (vgl. Kapitel 1.1.2.2., Versuch 19).
- d. Die thermische Zersetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_2$ am ziehenden HV erweckte besonderes Interesse, weil als Thermolyseprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ entstand. Auf diesem Wege konnte somit formal $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ sulfuriert werden (Näheres zum Problem der Sulfurierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ und zur Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_n$ vgl. Kapitel 2.1.1.4.2.).

Eine direkte Sulfurierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid ist mit Oktaschwefel möglich (Versuch 120). Isoliert werden kann aber lediglich das Addukt von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat und Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid, das sich bei der Sulfurierungstemperatur 80°C aus dem Sulfurierungsprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ und dem Edukt bildet (vgl. Kapitel 2.3.2.4.3.).

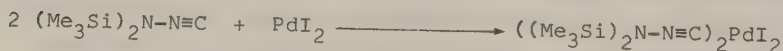
Schwefel-Schwefel-Funktionen der Polyschwefelverbindungen verhalten sich gegenüber $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ wesentlich reaktions-träger als die Schwefel-Halogen-Funktionen der Sulfenylhalogenide, die sich bereits unterhalb 0°C rasch mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid umsetzen. So konnten bisher Dithiane nicht gemäß

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C} + \text{RS}-\text{SR} \nrightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Cl}$) und Oktaschwefel erst ab etwa 80°C mit Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanid zur Reaktion gebracht werden. Offenbar addieren sich an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ bevorzugt Gruppen $\text{X}-\text{Y}$ mit elektro-negativen Bindungspartnern X und Y .

In Analogie zu den alkylsubstituierten Aminoisocyaniden, die an geeigneten Nebengruppenmetallverbindungen stabilisiert werden¹¹⁸⁾, gewinnt man mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid entsprechende Komplexe gemäß^{118,129)}



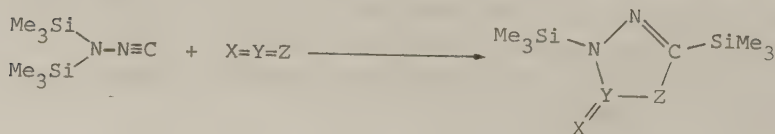
Der Chrom-Komplex zeichnet sich durch eine besondere Stabilität aus. Die $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Absorptionen in den IR-Spektren liegen im Bereich von $2160 - 2180 \text{ cm}^{-1}$ und treten in geringer Intensität auf. Im Infrarot-Spektrum des Palladium-Komplexes



ist wie beim freien Komplexliganden keine $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Absorption beobachtbar^{118,129)}.

2.3.2.4.3. α,δ -Additionen (Cycloadditionen)

Moleküle des Typs $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (z.B. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$, $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, $\text{RN}=\text{S}=\text{O}$, $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$) vereinigen sich in vielen Fällen mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid zu Verbindungen der Summenformel $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{C} \cdot \text{XYZ}$. Offensichtlich handelt es sich hierbei um Cycloadditionsreaktionen des Typs:



Isolierbare Heterocyclusen wurden mit folgenden kumulierten Systemen $X=Y=Z$ erhalten:

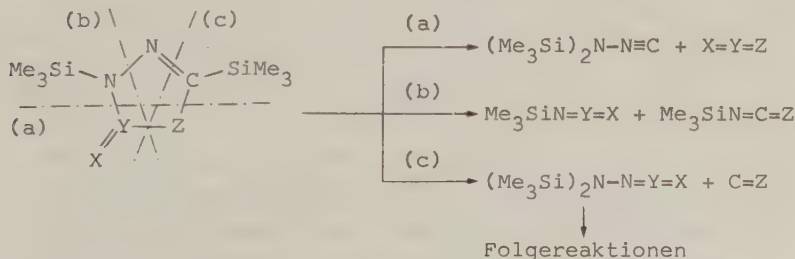
$X=Y=Z$	$O=C=O$	$S=C=S$	$(Me_3Si)_2N-N=C=S$	$O=S=O$
Versuch	121	123	125	128

Für die Bildung einer Ringverbindung spricht

- 1) das Infrarotspektrum, welches nur Doppelbindungs-, nicht dagegen Dreifachbindungsbanden aufweist (eine Einschlebung von XYZ in die SiN-Bindung unter Erhalt des $>N-N\equiv C$ -Gerüsts ist damit auszuschließen),
- 2) das 1H -NMR-Spektrum, welches zwei Me_3Si -Protonensignale im Flächenverhältnis 1 : 1 zeigt,
- 3) die Adduktthermolyse, welche u.a. zu Produkten wie $Me_3Si-N=Y=X$ und $Me_3Si-N=C=Z$ führt (s. unten).

Nicht ganz sicher ist allerdings bisher die Konstitution der gebildeten Ringverbindungen, da XYZ zwei additionsfähige Doppelbindungen enthält, für die zudem jeweils zwei Möglichkeiten der Addition bestehen. Darüber hinaus kann die nicht am Kohlenstoff gebundene Silylgruppe sowohl an Stickstoff als auch an X gebunden sein. Laut 1H -NMR-Spektren entsteht jedoch in jedem untersuchten Falle nur ein Isomeres, in welchem - wie sich aus den Produkten der Verbindungsthermolyse schließen läßt (s. unten) - Y offenbar mit N verknüpft vorliegt.

Die Cycloaddukte lassen sich unter Ringspaltung u.a. gemäß



wieder in die Ausgangskomponenten (a) oder in andere Molekülbruchstücke (b,c) überführen. Dabei erfolgt in einigen Fällen die Adduktthermolyse rascher als die Adduktbildung. Je nachdem (a) oder (b,c) den Zerfall des Cycloadduktes bestimmen, beobachtet man dann als Folge nur eine unvollständige Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{XYZ}$ aus den Edukten, oder man erhält als Produkte der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ direkt über (b,c) gebildete Molekülbruchstücke des Cycloaddukts. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß mit der Adduktbildung im allgemeinen eine thermische Zersetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ zu Bis(trimethylsilyl)carbodiimid verbunden ist. Diese Isomerisierung, die möglicherweise einen Sonderfall einer Adduktbildung und -spaltung darstellt, kann langsam ablaufende Adduktbildungsreaktionen (z.B. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ + Aceton oder + Trimethylsilylisocyanat) naturgemäß vollständig unterdrücken.

Der Sachverhalt sei anhand einiger Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Kohlenstoff- oder Schwefelverbindungen $\text{X}=\text{C}=\text{Z}$ und $\text{X}=\text{S}=\text{Z}$ ($\text{X}, \text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$) veranschaulicht:

Unter den Verbindungen des Typs $\text{X}=\text{C}=\text{Z}$ reagieren Kohlendioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (Versuch 121) und Schwefelkohlenstoff $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ (Versuch 123) bei 90°C glatt mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid zu Cycloaddukten ab, während mit Ausnahme von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (Versuch 125) Isocyanate $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ bzw. Isothiocyanate $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ bisher mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ keine Heterocyklen lieferten. Einige Isocyanate bzw. Isothiocyanate (z.B. $\text{PhN}=\text{C}=\text{Y}$, nicht dagegen $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{Y}$) reagieren mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ indes zu Produkten, deren Bildung auf dem Wege über ein Cycloaddukt als Reaktionszwischenstufe zu erklären ist (z.B. entstehen aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ und $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ bei 100°C (Versuch 127) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ wohl über einen Aufbau und Abbau (Spaltungsweg b) des Cycloaddukts. Das CS_2 -Addukt thermolysiert ab 150°C quantitativ zu

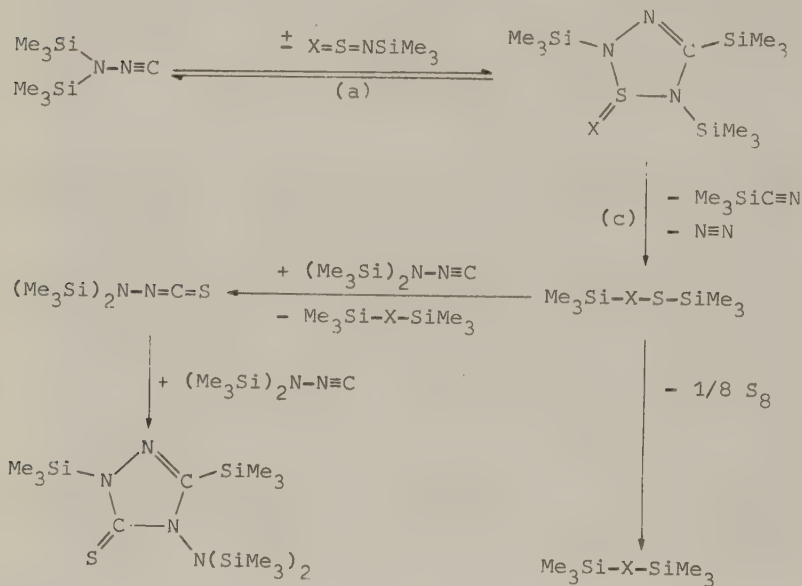
Trimethylsilylisothiocyanat $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$ (Spaltungsweg b; Versuch 124). Auch das CO_2 -Addukt zersetzt sich ab 150°C (Versuch 122) analog zu $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$, darüber hinaus jedoch in CO_2 und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$. Letztere Produkte entstehen möglicherweise auf dem Wege: Cycloadduktspaltung gemäß Spaltungsweg a) in CO_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$, Isomerisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}^*$. Das Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ erwies sich als bis über 180°C stabil (Versuch 126).

Unter den Verbindungen des Typs $\text{X}=\text{S}=\text{Z}$ vereinigt sich Schwefeldioxid $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ (Versuch 128) in einer "reversiblen" Gleichgewichtsreaktion mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{C}$ zu einem Cycloaddukt, während die Schwefelimide $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ nicht nachweisbar mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid zu Addukten abreagieren (beide Verbindungen liefern aber mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ bei höheren Temperaturen Produkte, deren Bildung auf dem Wege über eine Reaktionszwischenstufe $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{XSZ}$ erklärbar ist, s. unten). Das im Falle der SO_2 -Adduktbildung bei Raumtemperatur sich einstellende Gleichgewicht $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C} + \text{SO}_2 \longrightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{SO}_2$ liegt bei einem SO_2 -Druck von 1 atm. weitgehend auf der Seite des Addukts. Im Vakuum (0,1 Torr) zerfällt die nur teilweise unzersetzt destillierbare, bei Temperaturen unter 0°C haltbare Verbindung wieder in SO_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ (Versuch 129).

Beim Erwärmen einer etherischen Lösung von Me_3SiNSO und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ (Versuch 130) bzw. $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ (Versuch 131) auf $90 - 100^\circ\text{C}$ entstehen $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (als Isomerisierungsprodukt von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$), Stickstoff, $\text{Me}_3\text{SiC}=\text{N}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{C}=\text{S}$ (in Form des Addukts mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$), Schwefel und darüber hinaus $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$) bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ (Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$). Die verwickelten

* Es wäre allerdings auch ein direkter Übergang des CO_2 -Addukts gemäß $2 \text{ Addukt} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ denkbar. Ausgeschlossen wurde, daß sich $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ aus $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und CO_2 bildet.

Reaktionen verlaufen möglicherweise über - nicht isolierbare - Addukte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot \text{XSNSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}$ bzw. NSiMe_3), die auf dem Spaltungsweg (c) zerfallen:



Dabei spielt die durch Ringspaltung erzeugte Substanz $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ im Falle der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ ($\text{X} = \text{O}$) nur die Rolle eines nicht faßbaren Reaktionszwischenprodukts*, während sie im Falle der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{NSiMe}_3$) in Substanz isoliert werden kann. (Die geforderten Eigenschaften dieser, auch auf anderen Wegen zugänglichen (vgl. Kapitel 2.3.1.) Schwefelverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ (Zerfall in

* Unter den Silylderivaten möglicher Schwefelsäuren H_2SO_n ($n = 1$ bis 4) ist - abgesehen von oben erwähntem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO} - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_2$ nur bei tiefen Temperaturen metastabil²⁷⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_3$ bezüglich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}/\text{SO}_2$ instabil und nicht isolierbar²⁷⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$ schon lange bekannt¹³⁰⁾.

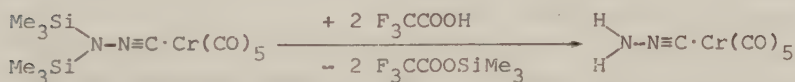
(Me₃Si)₃N und Schwefel; Sulfurierung von (Me₃Si)₂N-N≡C) wurden in unabhängigen Versuchen überprüft.)

Das wiedergegebene Reaktionsschema beschreibt wohl auch die - über das isolierbare Addukt (Me₃Si)₂NNC·SO₂ führende - Umsetzung von (Me₃Si)₂N-N≡C mit SO₂ bei höheren Temperaturen (80°C), wie aus der Bildung von Me₃SiN=C=NSiMe₃, N₂, CO, (Me₃Si)₂N-N=C=S und Me₃SiOSiMe₃ hervorgeht. Darüber hinaus entstehen hier aber untergeordnet (in Anwesenheit von überschüssigem (Me₃Si)₂N-N≡C sogar übergeordnet) auch Me₃SiNSO und Me₃SiNCO wohl auf dem Spaltungsweg (b) (Versuch 129).

2.3.2.4.4. Silylgruppensubstitution

In der vorliegenden Arbeit wurde die Silylgruppensubstitution nicht näher untersucht. Sie dürfte vermutlich bei der Protolyse der Verbindung, die - laut Literaturangaben¹¹⁹⁾ - im sauren Milieu zu organischen Hydrazinderivaten, im alkalischen Milieu zu Diazomethan führt, eine Rolle spielen.

Silylgruppensubstitutionen werden insbesondere dann gut zu untersuchen sein, wenn der reaktive Isonitrilkohlenstoff durch Komplexbildung "geschützt" ist, wie folgendes Beispiel zeigt¹³¹⁾

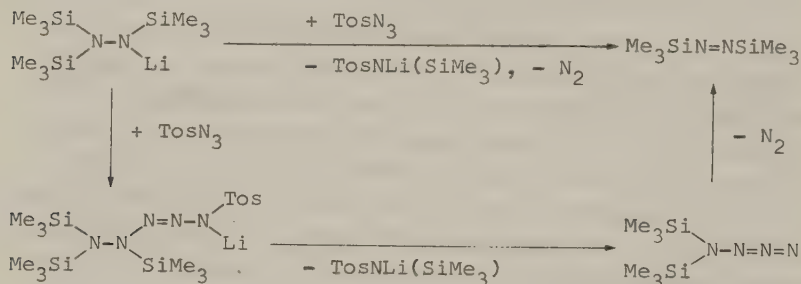


Auf diese Weise gelang es erstmals, das in Lösung bekannte Isodiazomethan¹²⁷⁾ am Komplex zu stabilisieren (IR-Spektrum: $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ 2192 cm⁻¹). Die Ergebnisse früherer Arbeiten (Komplexierung von H₂N-N≡C an Co(II)- und Ni(II)-Verbindungen) konnten dabei nicht bestätigt werden¹¹⁷⁾.

2.3.3. Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{C}=\text{S}$

2.3.3.1. Allgemeines

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid läßt sich nach früheren Ergebnissen mittels Tosylazid in Bis(trimethylsilyl)diimin verwandeln³⁴⁾. Diese bei -78°C ablaufende Redoxreaktion wirkt sich offenbar mehrstufig über ein aus den Edukten hervorgehendes Addukt ab, das wegen seiner thermischen Labilität über Zwischenstufen in die Endprodukte zerfällt (Tos = $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-}$):



Leider konnten bisher Reaktionszwischenprodukte weder isoliert noch nachgewiesen werden.

Bei Umsetzungen von LiTrSH mit kumulierten Systemen des Typs $\text{X}=\text{C}=\text{S}$ (vgl. Kap. 1.2.1.2.) – also mit Verbindungen, die mit Tosylazid $\text{TosN}=\text{N}=\text{N}$ isoster sind – konnten nun Produkte isoliert werden, die den postulierten Zwischenstoffen der wiedergegebenen Redoxreaktion entsprechen. Die bei Raumtemperatur stabilen Addukte $\text{LiTrSH} \cdot \text{X}=\text{C}=\text{S}$ thermolysieren bei Temperaturen von $100 - 160^\circ\text{C}$ zu Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

Organylsubstituierte Aminoisothiocyanate wurden von U. Anthoni dargestellt¹³²⁻¹³⁴⁾ und eigenschaftsmäßig ausführlich untersucht¹³⁵⁻¹⁴³⁾. Die Alkylderivate dimerisieren sehr leicht und können monomer nicht analysenrein erhalten werden. Am

stabilsten erweist sich aus sterischen Gründen die Diisopropylverbindung¹³⁴⁾. Es war mithin zu erwarten, daß Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat wegen der raumerfüllenden Me₃Si-Gruppen der stabilste Vertreter dieser Verbindungsklasse sein würde.

In der vorliegenden Arbeit konnte das silylierte N-Isothiocyanat auf mehreren unabhängigen Wegen synthetisiert und isoliert werden. In seiner Reaktivität zeichnet sich das Silylderivat des in monomerer Form unbekannten Aminoisothiocyanats H₂N-N=C=S im Vergleich zu den Organylderivaten durch ein ausgeprägtes "Eigendasein" aus, was auf den abgeschwächten basischen Charakter des Aminstickstoffs, auf die Wanderungsfähigkeit der Silylgruppen und auf die angreifbare Si-N-Bindung zurückzuführen ist.

2.3.3.2. Darstellung

Organylsubstituierte Aminoisothiocyanate wurden durch Thermolyse von N,N-Diorganylthiocarbazoylimidazolen (Thiosemicarbaziden) dargestellt¹³²⁻¹³⁴⁾:



Das Syntheseprinzip läßt sich nicht ohne weiteres auf die Darstellung silylsubstituierter Aminoisothiocyanate übertragen, weil die benötigten Ausgangsverbindungen nur schwer zugänglich sein dürften. Es wurden aber einfachere, präparativ gut nutzbare Wege zur Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat gefunden, die in Tabelle 18 zusammengestellt sind.

Hier sei noch angemerkt, daß in der Umsetzung von (Me₃Si)₂N₂Li₂·CS₂ mit SOCl₂ (Versuch 132) in enger Anlehnung an die Synthese von Arylsulfonylisothiocyanaten¹⁴⁴⁾ ein präparativ nutzbarer Weg zur Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (allerdings nur in 16 %iger

Ausbeute) gefunden wurde (Als Nebenprodukt bildet sich Trimethylchlorsilan.):

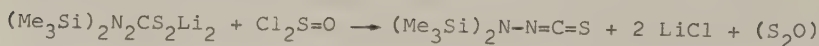
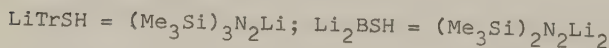


Tabelle 18: Reaktionen zur Bildung von Bis(trimethylsilyl)-aminoisothiocyanat

Verf.	Edukte	Kapitel	Vers.
1	$\text{Li}_2\text{BSH}/\text{CSCl}_2$	1.1.2.1.	10
2	$\text{LiTrSH} \cdot \text{COS} \Delta \text{T}$	2.2.1.4.1.	53
3	$\text{LiTrSH} \cdot \text{CS}_2 \Delta \text{T}$	2.2.1.4.1.	55
4	$\text{LiTrSH} \cdot \text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{C}=\text{S} \Delta \text{T}$	2.2.1.4.1.	57
5	$\text{Li}_2\text{BSH} \cdot \text{CS}_2 / (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$	2.1.1.4.1.	88
6	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3 \Delta \text{T}$	2.2.1.4.1.	92
7	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_2 \Delta \text{T}$	2.1.1.4.2.	119
8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot \text{SO}_2 \Delta \text{T}$	2.3.2.4.3.	129
9	$\text{Li}_2\text{BSH} \cdot \text{CS}_2 / \text{SOCl}_2$	2.3.3.2.	132



Das Verfahren 3 stellt den präparativ einfachsten und günstigsten Weg zur Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat dar (Ausbeute 52 %); die Verfahren 6 (Ausbeute 51 %), 7 (Ausbeute 87 %, aber schwieriger darzustellende Ausgangssubstanz) und 9 (Ausbeute 16 %) sind ebenfalls präparativ nutzbar. Bei den übrigen Verfahren treten Schwierigkeiten bei der Isolierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ auf, da Nebenprodukte nur schwer abgetrennt werden können.

2.3.3.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat ist eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 52 - 53°C/ÖV siedet.

Im IR-Spektrum (Abbildung 4, Zuordnung vgl. Anhang) wird die sehr starke und breite Absorption bei 2065 cm^{-1} der $\nu_{\text{as}} \text{ N}=\text{C}=\text{S}$ -Schwingung zugeordnet ($2010 - 2035 \text{ cm}^{-1}$ bei Alkylaminoisothiocyanaten¹³²⁻¹³⁴).

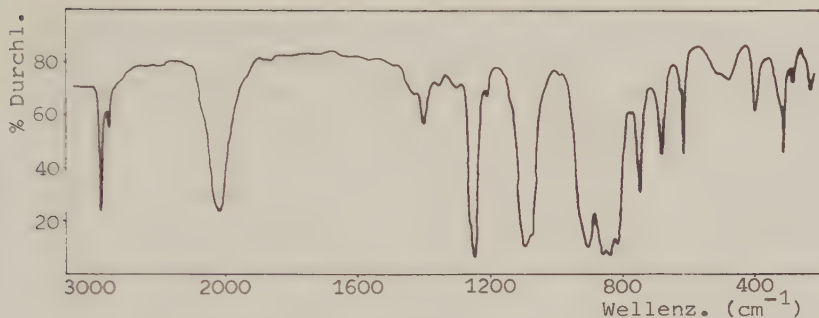


Abbildung 4: Infrarot-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N-N=C=S} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	Zuordnung	$\nu_{\text{as}} \text{ N=C=S}$	$\nu_{\text{N-N}}$
	Wellenzahl (cm^{-1})	2065	1105

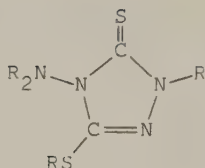
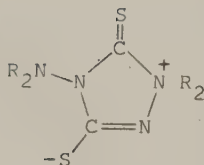
Das Raman-Spektrum (Zuordnungsversuch vgl. Anhang) zeigt im Kumulenbereich zwei intensive, breite Banden (2192 cm^{-1} und 2084 cm^{-1}). Dieses Phänomen wurde bei organischen Isothiocyanaten beobachtet und als Fermi-Resonanz zweier Schwingungen ($\nu_{\text{as}} \text{ N=C=S}$ und der Oberschwingung einer Frequenz bei etwa 1100 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-N}}$)) gedeutet¹⁴⁵⁾.

Das ebenfalls dargestellte Strukturisomere Bis(trimethylsilyl)amino-thiocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ (Kapitel 2.3.5.) unterscheidet sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften deutlich (vgl. Gegenüberstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ in Kapitel 2.3.6.).

2.3.3.4. Chemische Eigenschaften

2.3.3.4.1. Thermolyse

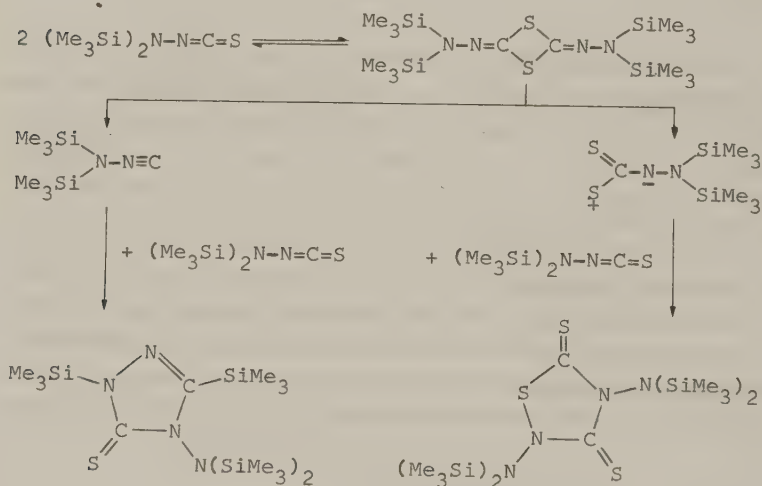
Die Unbeständigkeit alkylsubstituierter Aminoisothiocyanate beruht auf deren großer Neigung zur Dimerisierung. Insbesondere Untersuchungen über das Dimethylderivat ergaben, daß Produkte der folgenden Konstitution entstehen¹³⁵⁾:



In deutlichem Gegensatz dazu steht die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (Versuch 133):

a) Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ in Reinsubstanz bei 20°C

Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat thermolysiert in Reinsubstanz bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Tagen zu 75 % gemäß



Der postulierte Thermolyseablauf sei kurz erläutert: Vermutlich bildet sich primär ein Dimeres von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat, wie es etwa bei Arylsulfonylisothiocyanaten isolierbar ist⁴⁵⁾. Dieses könnte in einem α -Eliminierungsschritt in Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid (vgl. Kapitel 2.3.2.) und "Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α,α -disulfan" (vgl. ähnliche, abfangbare

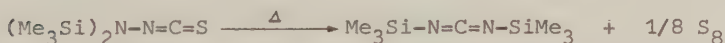
1,3-dipolare Systeme $\text{RSO}_2\text{N}=\overset{\text{NR}'}{\underset{\text{S}^+}{\text{C}}}$ (146, 147) zerfallen. Die beiden entstandenen 1,3-Dipole reagieren nun mit überschüssigem Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat zu den beiden Fünfringheterocyclen ab (Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ wurde durch einen unabhängigen Versuch überprüft; vgl. Kapitel 2.3.2.4.3., Versuch 125.). In der Summe bilden sich aus 4 Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ die beiden Heterocyclen 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion und 2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dithion in äquimolaren Mengen.

b) Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ in Reinsubstanz bei 110°C

Die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat ergibt bei 110°C als Hauptprodukt Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid und daneben als neue Thermolysesubstanz Hexamethyldisilthian. Insgesamt wird folgende Produktverteilung bestimmt (Signalflächenprozent): $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ 46 %, $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ 18 %, 2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dithion 27 % und 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion 9 %.

c) Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ in Ether bei 110°C

In Lösung ist der Zerfall unter "Dimerisierung" weitgehend unterdrückt. Als hauptsächliche Zerfallsprodukte (90 %) fallen Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und Schwefel an:

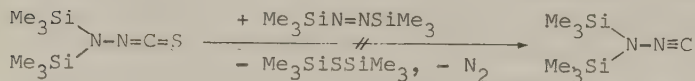


Daneben kann in der schwarzen Thermolyselösung Hexamethyldisilthian nachgewiesen werden.

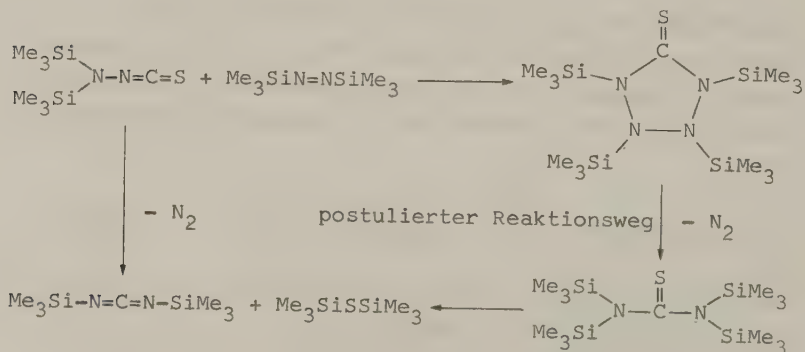
Kinetische Untersuchungen der Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat in Lösung ergaben, daß der Zerfall nach höherer als der ersten Ordnung abläuft (Versuch 133).

2.3.3.4.2. Reaktionen

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat mit Bis(trimethylsilyl)diimin wurde in der Hoffnung durchgeführt, durch eine Redoxreaktion Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid zu erhalten gemäß



Tatsächlich reagiert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ mit BSD bereits unterhalb Raumtemperatur (Versuch 134). Es konnte jedoch nur das Strukturisomere des erwarteten silylierten Aminoisocyanids, Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, nachgewiesen werden. Da $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ bei der Reaktionstemperatur noch nicht isomerisiert, muß das Carbodiimid als Folge einer Reaktion der Edukte erklärt werden. Denkbar wäre die Bildung einer Fünfringzwischenstufe vom Typ eines Tetrazolidinthions. Unter Stickstoffabspaltung würde Tetrakis(trimethylsilyl)thioharnstoff entstehen, der seinerseits bezüglich Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und Hexamethyldisilthian instabil ist:



Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid setzt sich mit Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat - wie beschrieben (Kapitel 2.3.2.4.3.) - zu einem Fünfring-Heterocyclus um.

Bei den Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ entstanden komplexe Reaktionsgemische, aus denen bei ersten Aufarbeitungsversuchen keine neuen Substanzen isoliert werden konnten.

Es war darüber hinaus beabsichtigt, aus Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat und Imidazol (Versuch 135) eine den organylsubstituierten Aminoisothiocyanaten analoge Darstellungsvorstufe zu synthetisieren (vgl. Kapitel 2.3.3.2.).

Als Reaktionsprodukt wurde indes Trimethylsilylimidazol nachgewiesen. Offenbar läßt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ durch Imidazol desilylieren. Die Möglichkeit, in Imidazol ein geeignetes Hydrolyseagens für silylierte Schwefelstickstoffverbindungen gefunden zu haben, wurde bisher nicht näher untersucht.

2.3.4. Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat $\left[\underline{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{O}} \right]_2$

2.3.4.1. Allgemeines

Nach dem Auffinden verschiedener Darstellungsmethoden für Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (vgl. Kapitel 2.3.3.) erschien es ein leichtes zu sein, auch Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat zu synthetisieren. Da jedoch kein Darstellungsweg für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ auf die Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat übertragen werden konnte, mußten weitere Untersuchungen angestellt werden.

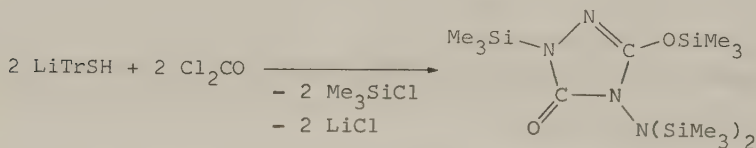
Die bekannten organylsubstituierten Aminoisocyanate können nicht monomer isoliert werden. Falls keine Abfangreagenzien (ROH , $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$, $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$, $\text{RC}\equiv\text{CR}$) bei der thermischen bzw. photolytischen Bildung vorliegen, fallen die Produkte dimer an¹⁴⁸⁻¹⁵⁴). Es war zu erwarten, daß auch das Silylderivat nicht monomer isolierbar sein würde.

2.3.4.2. Darstellung

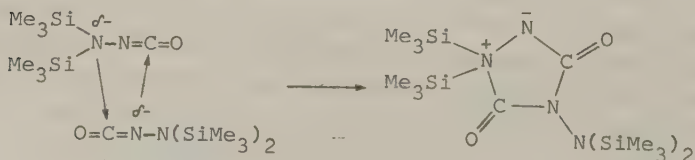
Organylsubstituierte Aminoisocyanat-Zwischenstufen wurden auf folgenden Wegen dargestellt:

- Photo-Curtius-Umlagerung von Carbamoylaziden¹⁴⁹⁾
- N,N-Dialkylamino-phosphoramidatanionen + CO₂¹⁵⁰⁾
- Pyrolyse von N-Dimethylaminourethan¹⁵⁰⁾
- N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidine + Aryliso-cyanate¹⁵¹⁾
- Thermolyse von 1,1-Dialkyl-4-^tbutyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion-1,2-aminimiden¹⁵²⁾.

Diese Synthesewege können für die Darstellung des Silyl-derivats nicht angewendet werden, da die Ausgangsverbindungen nicht bekannt sind. Offensichtlich bildet sich aber bei der Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Phosgen (Versuch 7; Kapitel 1.1.2.1.) Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanat gemäß



Die bereits unterhalb 0°C ablaufende Dimerisierung kann man sich mechanistisch so vorstellen, daß ein Aminstickstoff als Nucleophil am elektrophilen sp-Kohlenstoff eines anderen Moleküls angreift. Der nun entstandene, negativ geladene Stickstoff reagiert unter Ringschluß mit dem noch verbleibenden elektrophilen Kohlenstoff ab. Ein Ladungsausgleich wird durch die Wanderung einer Silylgruppe ermöglicht:



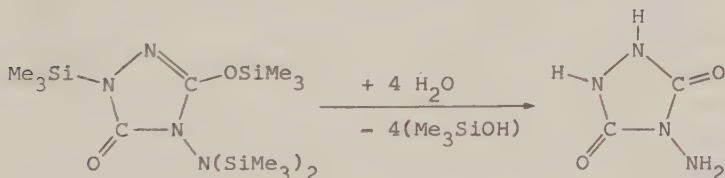
Bei der Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Phosgen (Versuch 9; Kapitel 1.1.2.1.) entsteht ebenfalls nachweisbar das Dimere von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat.

2.3.4.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Das nur als Dimeres isolierbare Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat ist ein farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher, thermostabiler Feststoff, der bei 38 - 40°C schmilzt. Seine Struktur (1-Trimethylsilyl-3-trimethylsiloxy-4-bis(trimethylsilyl)amino-triazolin-5-on) folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum, das drei Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 2 : 1 : 1 zeigt. Im IR-Spektrum weisen die Absorptionen bei 1712 cm^{-1} bzw. 1603 cm^{-1} auf das Vorliegen einer C=O- bzw. C=N-Gruppe hin.

2.3.4.4. Chemische Eigenschaften

Zur Untermauerung der angenommenen Struktur wurde die Substanz mit Wasser hydrolysiert (Versuch 8) und das Hydrolyseprodukt mit einer authentischen Probe verglichen¹⁵⁵):



2.3.5. Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$

2.3.5.1. Allgemeines

Der ursprüngliche Anstoß zur Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ war ein schwer trennbares Gemisch zweier Substanzen bei der Umsetzung von

Bis(trimethylsilyl)diimin mit CS_2 (vgl. Kapitel 1.2.1.2., Versuch 67). Nach gaschromatographischer Abtrennung des einen, bereits unabhängig synthetisierten Produkts $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3)$ sprachen vor allem IR-spektroskopische Befunde für das Vorliegen von Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat. Eine unabhängige Synthese sollte zur Klärung beitragen. Außerdem erschien ein Vergleich mit dem ebenfalls dargestellten Isomeren Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (vgl. Kapitel 2.3.3.) reizvoll (vgl. Kap. 2.3.6.).

Organylsubstituierte Aminothiocyanate wurden in der Vergangenheit auf verschiedenen Wegen synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert¹⁵⁶⁻¹⁶¹. Der Nachweis des Grundkörpers Aminothiocyanat (Rhodamin) gelang bisher nur in Lösung^{160,161}.

2.3.5.2. Darstellung

Die organylsubstituierten Aminothiocyanate $\text{R}_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ wurden nach vier Verfahren dargestellt:

- Umsetzung von Aminen mit Dirhodan^{156,157}

$$2 \text{RR}'\text{NH} + (\text{SCN})_2 \longrightarrow \text{RR}'\text{NSCN} + (\text{RR}'\text{NH}_2)\text{SCN}$$
- Reaktionen von Aminosulphenylhalogeniden mit AgCN ¹⁵⁸

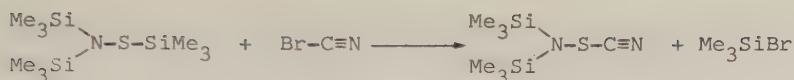
$$\text{R}_2\text{NSHal} + \text{AgCN} \longrightarrow \text{R}_2\text{NSCN} + \text{AgHal}$$
- Umsetzung von Halogenaminen mit Rhodanidionen^{159,160}

$$\text{R}_2\text{NCl} + \text{SCN}^- \longrightarrow \text{R}_2\text{NSCN} + \text{Cl}^-$$
- Reaktionen von Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Rhodanid¹⁶¹

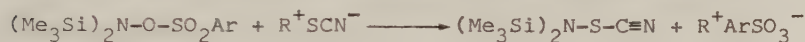
$$\text{R}_2\text{NOSO}_3\text{H} + \text{SCN}^- \longrightarrow \text{R}_2\text{NSCN} + \text{HSO}_4^-$$

O.Scherer und M.Schmidt versuchten vergeblich, das silylierte Produkt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ und Dirhodan darzustellen⁹⁷.

Nach vielen erfolglosen Versuchen, die bekannten Verfahren auf die Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat zu übertragen bzw. den Grundkörper zu silylieren, gelang schließlich die Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ auf folgendem Weg (Versuch 106; vgl. Kapitel 2.3.1.):



Kürzlich konnte H. Bayer nach dem modifizierten Verfahren (d) ebenfalls das silylierte Aminoithiocyanat nachweisen¹⁶²⁾:



(Ar = Phenyl, Mesityl, Pentafluorphenyl; R = ^tBu₄N)

2.3.5.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Bis(trimethylsilyl)aminoithiocyanat ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 94 - 95°C/10 Torr siedet.

Das IR-Spektrum (Abbildung 5; Zuordnung vgl. Anhang) weist bei 2136 cm⁻¹ eine scharfe Bande mittlerer Intensität auf, die der νC≡N-Schwingung zugeordnet werden kann (vgl. organyl-substituierte Aminoithiocyanate: scharfe Banden im engen Bereich von 2130 - 2140 cm⁻¹ für νC≡N^{157,159)}).

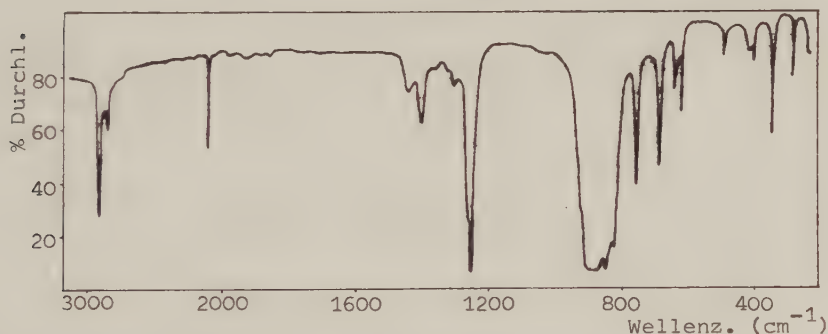


Abbildung 5: Infrarot-Spektrum von (Me₃Si)₂N-S-C≡N

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N-S-C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	Zuordnung	νC≡N
	Wellenzahl(cm ⁻¹)	2136 (IR und Raman)

2.3.5.4. Chemische Eigenschaften

Die Reaktivität der Verbindung wurde bisher nicht untersucht.

2.3.6. Zusammenfassende Übersicht über die Pseudohalogen-Derivate von Bis(trimethylsilyl)amin

In den Kapiteln 2.3.2. bis 2.3.5. wurden Darstellung und Reaktivität einiger Pseudohalogenderivate von Bis(trimethylsilyl)amin besprochen. Isocyanid, Isothiocyanat und Thiocyanat sind präparativ gut handhabbare Verbindungen. Das Isocyanat fällt dimer an.

Die dargestellten Pseudohalogenderivate sind zusammen mit den schon länger bekannten Halogenderivaten von Bis(trimethylsilyl)amin in Tabelle 19 aufgeführt. Tabelle 20 gibt einen Überblick über spektroskopische Daten der bekannten Halogen- und Pseudohalogenderivate von Bis(trimethylsilyl)amin.

Tabelle 19: Halogen- und Pseudohalogen-Derivate von Bis(trimethylsilyl)amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$

ER_n	Anm.	Farbe	Kp. ($^{\circ}\text{C}/\text{T.}$)	Kap./Lit.
F	unbek.			
Cl		hellgelb	41-43/11	1.c. 92,93
Br		orangerot	54/10	1.c. 92,93
I		dunkelrot	62/5	1.c. 92,93
$\text{C}\equiv\text{N}$	unbek.			
$\text{N}\equiv\text{C}$		farblos	35-37/ÖV	2.3.2.
$\text{N}=\text{C}=\text{S}$		leicht gelb	52-53/ÖV	2.3.3.
$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	dimer			2.3.4.
$\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$		farblos	94-95/10	2.3.5.

Reizvoll erscheinen die Gegenüberstellungen der Konstitutionsisomerenpaare Cyanid/Isocyanid und Thiocyanat/Isothiocyanat.

Beim Isomerenpaar Cyanid/Isocyanid scheiterte das Vorhaben daran, daß Bis(trimethylsilyl)aminocyanid trotz einiger Syntheseveruche nicht isoliert werden konnte^{121,122}). Es wird immer das offensichtlich thermodynamisch stabilere

Tabelle 20: Spektroskopische Eigenschaften der Halogen- und Pseudohalogen-Derivate von Bis(trimethylsilyl)-amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$ (Kap. bzw. Lit. vgl. Tab. 19)

ER_n	$^1\text{H-NMR}$ (iTMS; Hz)		$^{14}\text{N-NMR}$ (NaNCl_3 ; ppm)	IR (cm^{-1})
	Et_2O	C_6H_6		
Cl	-12,0 ^{a)}	-11,0	+342	
Br	-11,0 ^{a)}	-11,2	+310	
I		-11,8	+412	
$\text{N}\equiv\text{C}$	-15,3	- 4,2	+316; +211	2100 ^{b)} ($\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$)
$\text{N}=\text{C}=\text{S}$	-15,2	- 0,5	+262 ^{c)}	2065 ($\nu_{\text{as}}\text{N}=\text{C}=\text{S}$)
$\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	-19,0	- 7,5	+365; + 95	2136 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)

a) Lsgm. Pentan; b) Raman; c) Überlagerung beider ^{14}N -Signale

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid erhalten, das durch eine 1,3-Silylwanderung leicht aus dem Cyanid entstehen kann. Erst kürzlich gelang I. Rupprecht¹⁶³⁾ der erstmalige Nachweis eines wechselseitigen Übergangs von silylierten Cyanamid- und Carbodiimid-Derivaten: Durch silatrophe Umlagerung stellt sich substituentenabhängig für $\text{R} = \text{Me}$, Et und ^iPr ein Gleichgewicht zwischen Alkyl-trimethylsilyl-cyanamiden und -carbodiimiden bei Raumtemperatur ein:



Die Destillation der Gleichgewichtsgemische ergibt das reine Carbodiimid. Daß man für $\text{R} = ^t\text{Bu}$ nur das Carbodiimid-Isomere beobachtet, wird "einer ungünstigen Anhäufung sterischer Gruppen am Cyanamid-Stickstoff" zugeschrieben. Sterische Gründe dürften auch dafür verantwortlich sein, daß Bis(trimethylsilyl)cyanamid nicht nachweisbar ist.

Die Konstitutionsisomeren $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ (Kapitel 2.3.5.) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}=\text{C}=\text{S}$ (Kapitel 2.3.3.) können sowohl durch ihre spezifischen $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^{14}\text{N-NMR}$ -Verschiebungen als

auch durch ihre verschiedenen Schwingungsspektren unterschieden werden (vgl. Tabelle 20).

Hinweise auf die jeweilige Konstitution ergeben sich bereits aus den Synthesewegen: Die Darstellungsvorstufe für Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat enthält die N-S-Bindung vorgebildet; in den Ausgangskomponenten für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ ist die N-N-Bindung schon aufgebaut.

Im ^{14}N -NMR-Spektrum können Thiocyanate und Isothiocyanate sehr gut unterschieden werden¹⁶⁴⁾: Für $\text{R-S-C}\equiv\text{N}$ wurden chemische Verschiebungen (gegen NaNO_3) von etwa +100 ppm gemessen ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ $\delta^{14}\text{N}$ +95 ppm) und für R-N=C=S wurden chemische Verschiebungen von etwa +270 ppm angegeben ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ $\delta^{14}\text{N}$ +262 ppm).

Eine spezifische Unterscheidung ist auch durch die Infrarotspektren möglich¹⁶⁵⁾: Für Thiocyanate wird eine scharfe Absorption bei etwa 2140 cm^{-1} erwartet ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2136 cm^{-1}); für Isothiocyanate ist dagegen eine sehr intensive und breite Absorption bei $2060 - 2100\text{ cm}^{-1}$ typisch ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ $\nu_{\text{as N=C=S}}$ 2065 cm^{-1}). Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat weist im IR-Spektrum zur weiteren Unterscheidung eine N-N-Valenzschwingung auf ($\nu_{\text{N-N}}$ 1105 cm^{-1}).

Die Massenspektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ (Bruchstücke und metastabile peaks vgl. Versuch 106) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ (Versuch 55) unterscheiden sich deutlich in den Zerfallsmustern. In den Schemata 2 und 3 sind die wichtigsten Zerfallsschritte skizziert. Als spezifische Bruchstücke des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$ werden $(\text{Me}_3\text{SiC=NSiMe}_3)^+$, $(\text{Me}_3\text{SiN=S})^+$, $(\text{Me}_2\text{SiN=S})^+$ und $(\text{Me}_2\text{SiCN})^+$ angesehen. Charakteristische Bruchstücke für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ sind $(\text{Me}_3\text{SiNNC})^+$, $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC})^+$, $(\text{Me}_5\text{Si}_2\text{NNC})^+$. Der Zerfall von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat ähnelt in dem Zerfallsschritt $(\text{M} - 15)^+ \rightarrow (\text{Me}_2\text{SiN=CH}_2)^+$ dem Zerfall von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C}$ (Versuch 87) und dem Zerfall der N-Halogen-bis(trimethylsilyl)amine $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Hal}$ (Hal = Cl, Br)¹⁶⁶⁾.

C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Arbeitmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit mit einer Hochvakuumapparatur unter Schutzgas durchgeführt. An die aus vier Fallensystemen bestehende Glasapparatur waren eine Ölpumpe, eine Quecksilberdiffusionspumpe und eine Töpler-Pumpe (zur quantitativen Bestimmung von Gasen) angeschlossen.

Das Schutzgas Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupfer-Katalysator geschickt und anschließend zur Trocknung durch Türme geleitet, die mit Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat gefüllt waren.

Zur quantitativen Bestimmung der bei einer Reaktion freigesetzten Gasmenge (N_2 , CO) wurde vorteilhaft wie folgt verfahren: Die beiden Eduktlösungen wurden in zwei Kolben vorgelegt, die an einem schwenkbaren Gabelstück hingen, das seinerseits an ein Fallensystem der Glasapparatur angeschlossen war. Nach dem Abkühlen der beiden Kolbeninhalte auf -196°C wurde das System (Gabelstück und angeschlossener Teil der Hochvakuumapparatur) evakuiert und dann abgeschlossen. Man erwärmte nun die beiden Lösungen auf die gewünschte Temperatur und vereinigte sie durch Kippen der Gabel. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung bei -196°C eingefroren: Das entstandene Gas konnte jetzt mit der angeschlossenen Töpler-Pumpe quantitativ bestimmt werden.

Die Mengenbestimmung der nicht quantitativ isolierbaren Reaktionsprodukte (z.B. Me_3SiCl , Me_3SiBr , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$)

erfolgte in Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleichsintegration mit einer bestimmten Menge Benzol als internem Standard.

Ether, Pentan, Benzol und Tetralin wurden mit dem Molekularsieb 4 Å getrocknet und danach in Umlaufapparaturen über Natriumdraht aufbewahrt. Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und bei Bedarf abdestilliert.

1.2. Meßmethoden

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325

Kernresonanzspektrometer Varian A 60 A (^1H)

Kernresonanzspektrometer Varian A 100 (^{19}F , ^{14}N , ^{31}P)

Massenspektrometer Varian CH 7

Raman-Gerät Cary 82

UV-Spektralphotometer Cary 17

Präparativer Gaschromatograph Perkin-Elmer F 21

Dampfdruckosmometer Hewlett Packard 301 A

Bei der Wiedergabe der Kernresonanzspektren bedeutet ein negatives Vorzeichen Verschiebung zu tieferem Feld relativ zum Standard. ^1H -NMR-Spektren wurden meist im 50 Hz-Meßbereich mit Tetramethylsilan als internem Standard (i.TMS) gemessen. Die chemischen Verschiebungen in Ether gleichen denen in CCl_4 , CH_2Cl_2 bzw. Pentan. Davon meist deutlich unterschieden waren dagegen die Verschiebungen in Benzol. Deshalb werden zur Charakterisierung der Substanzen die ^1H -NMR-Verschiebungen in Ether und Benzol angegeben. Kopplungen werden wie folgt gekennzeichnet: D = Dublett, M = Multiplett, J = Kopplungskonstante.

Zur Auswertung der ^{19}F -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren bediente man sich der Seitenbandtechnik. Als Standard für ^{19}F -Spektren diente Cl_3CF (intern), für ^{14}N -Spektren wäßrige NaNO_3 -Lösung (extern) und für ^{31}P -NMR-Spektren 85 %ige H_3PO_4 -Lösung (extern).

Häufig auftretende Reaktionsprodukte (Tabelle 21) wurden im allgemeinen durch $^1\text{H-NMR}$ - bzw. IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Tabelle 21: Spektroskopische Daten häufig auftretender Reaktionsprodukte

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz)		IR (cm^{-1})
	Et_2O	C_6H_6	
Me_3SiCl	-23,0	-13,0	
Me_3SiBr	-32,0	-20,0	
Me_3SiI	-45,0	-33,0	
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ ¹⁶⁷⁾	-13,5	+ 6,5	2282 (ν_{as} N=C=O)
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$ ¹⁶⁸⁾	-17,5	+ 9,5	2066 (ν_{as} N=C=S)
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ¹²⁰⁾	- 8,0	- 6,5	2190 (ν_{as} N=C=N)
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ ¹⁶⁹⁾	-19,0	+ 8,5	2192 (ν C $\equiv$ N)
$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	- 3,5	- 6,5	
$\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$	-19,0	-17,5	
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ ¹⁷⁰⁾	-20,0	- 8,0	1297 (ν_{as} N=S=O)
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ ¹⁷¹⁾	-13,5	-14,0	1140 (ν_{as} N=S=N)
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ ¹⁷²⁾	-12,0	-13,5	
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ ⁵⁸⁾	- 5,7	- 8,0 (2)	
		- 6,5 (1)	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ ⁸²⁾	- 2,0	- 8,0	
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ ¹⁾	-10,5	-15,0	
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ ³⁴⁾	-12,0	-15,5	

Die beschriebenen Massenspektren geben eine Auswahl der aufgezeichneten peaks wieder. Angegeben sind die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke. Metastabile peaks belegen die Hauptzerfallsschritte. Bruchstücke, die bei silylierten Stickstoffverbindungen immer auftreten (MeH_2Si^+ , Me_2HSi^+ , Me_3Si^+ , $\text{Me}_2\text{SiNCH}_2^+$, $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{N}^+$ usw.) werden mit Ausnahme des Basispeaks selten berücksichtigt. Die Massenspektren einiger Silicium-Stickstoff-Verbindungen wurden von W.Baumeister untersucht ¹⁶⁶⁾.

1.3. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Der Gehalt an Bromid und Chlorid wurde durch Titration nach Volhard ermittelt. Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch oder dampfdruckosmometrisch ermittelt.

Von den dargestellten Lithiumsalzen konnten zum Teil nur sehr unbefriedigende Analysen erhalten werden - vermutlich wegen unvollständiger Verbrennung. Alle analytisch unzulänglich definierten Lithiumsalze wurden durch Umsetzungen, die zu analytisch und spektroskopisch definierten Verbindungen führten, gesichert.

1.4. Allgemeine Anmerkungen

Bei den Umsetzungen mit Bis(trimethylsilyl)diimin, die erst oberhalb 0°C langsam ablaufen, treten die Thermolyseprodukte von BSD auf. Man versteht darunter vor allem die Verbindungen Tris(trimethylsilyl)hydrazin, Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin und Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen. Die Thermolyse von BSD wurde von W.Uhlenbrock genau untersucht¹⁵⁾.

Die Reaktionen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid sind häufig von der Bildung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin begleitet.

Die erzielten Ausbeuten sind nicht optimiert.

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

CH_2Br_2 , CH_2I_2 , CHBr_3 , Cl_3CF , CBr_4 , Cl_4 , Br_2CF_2 , C_2Cl_6 , COCl_2 , CSCl_2 , SOCl_2 , BrCN , CO_2 , COS , CS_2 , SO_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , PhSSPh , Cl_3CSCl , Oxalylchlorid, Benzoylchlorid, Methyl-ethylketon, Benzil, Imidazol, n-Butyllithium in Hexan, PCl_3 , Me_3SiCl , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.2. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid¹⁾, Bis(trimethylsilyl)diimin³⁴⁾, Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid¹⁾, Lithium-bis(trimethylsilyl)amid⁸²⁾, Trimethylsilyl-tribrommethan¹⁷³⁾, Bis(trimethylsilyl)dibrommethan¹⁷³⁾, Schwefeldichlorid¹⁷⁴⁾, Dischwefeldichlorid¹⁷⁴⁾, Dischwefeldibromid¹⁷⁴⁾, Dimethylaminosulfenylchlorid¹⁷⁵⁾, p-Tolylsulfonyl-isothiocyanat¹⁴⁴⁾, N-Sulfinyl-trimethylsilylamin¹⁷⁰⁾, Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹⁷¹⁾, Sulfinylanilin¹⁷⁶⁾, N-Sulfinyl-benzolsulfonylamid¹⁷⁷⁾, Diphenylschwefeldiimid¹⁷⁸⁾, Lithiummethyl in Ether¹⁷⁹⁾.

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phosphan²⁶⁾ stellte dankenswerterweise Dr. E. Niecke zur Verfügung. Meinem Kollegen H. Bayer danke ich für Benzolsulfonylisocyanat¹⁸⁰⁾.

Mit Bis(trimethylsilyl)diimin wurde in etherischer Lösung experimentiert. Zur Gehaltsbestimmung wurde eine definierte Menge der Lösung mit überschüssigem p-Benzochinon bei -78°C umgesetzt. Aus der quantitativ freigesetzten Stickstoffmenge ließ sich auf den BSD-Gehalt zurückrechnen.

3. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Methylenbromid (bzw. Chloroform bzw. Bromoform bzw. trans-1,2-Dichlorethylen)

Man tropft eine Lösung von 10,0 mmol CH_2Br_2 (bzw. CHCl_3 bzw. CHBr_3 bzw. trans-1,2- ClHC=CHCl) in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 2,5 g (10,0 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether. Beim langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch schwarz. Laut ^1H -NMR-Spektrum der Gesamtlösung hat sich als einziges neues Silylprodukt Tris(trimethylsilyl)hydrazin gebildet ($-5,7$ Hz, chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether).

Die einzelnen Umsetzungen wurden nicht näher untersucht.

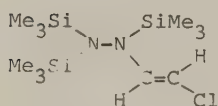
Versuch 2: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Methylenchlorid

Eine Lösung von 1,9 g (22,2 mmol) CH_2Cl_2 in 10 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 5,7 g (22,2 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether getropft. Beim langsamen Auftauen auf Raumtemperatur färbt sich die Reaktionslösung schwarz. Ein weißer Niederschlag (LiCl) setzt sich ab. Laut ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden, schwarzen Lösung haben sich 81 % $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und 19 % $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-CH=CHCl}$ gebildet.

Nach dem Abfritten des Lithiumchlorids kondensiert man die flüchtigen Komponenten bis 50°C am Hochvakuum ab. Das Et_2O -Kondensat enthält $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$. Bei $110^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ sublimiert ein weißer Feststoff, der bei -78°C aus Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 1,0 g (3,2 mmol; 15 % d.Th.)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-CH=CHCl}$.

Charakterisierung von trans-1-Tris(trimethylsilyl)hydrazino-2-chlorethylen:



weiße Kristalle;

Fp. 113 - 115°C;

Sbp. 110°C/Öv;

Analysen:	% C	% H	% v	Mol.-Gew.
ber.	42,75	9,46	9,06	308,59 (³⁵ Cl)
gef.	42,13	9,47	9,11	308 (MS)

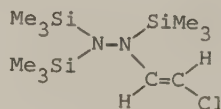
¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	-11,3; -15,1; -305 (D), -387 (D)	18 : 9 : 1 : 1
Benzol	- 3,8; - 7,2; -316 (D), -393 (D)	9 : 18 : 1 : 1
	J _{HC=CH} 11 Hz	

IR-Spektrum: 3112 cm⁻¹ (ν_{=C-H}); 1618 cm⁻¹ (ν_{C=C});
1058 cm⁻¹ (ν_{N-N});

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
308	16,4	(M) ⁺	1 Cl
293	1,5	(M - Me) ⁺	1 Cl
259	12,3	(M - CH ₂ Cl) ⁺	
185	11,3	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C ₂ H ₂) ⁺	
174	4,1	(Me ₃ SiN=NSiMe ₃) ⁺	
171	13,8	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺	
130	12,8	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺	
86	6,2	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺	
73	100	(Me ₃ Si) ⁺	



Metastabile peaks:

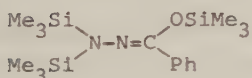
m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
218,0	217,80	308 ⁺ - 49 → 259 ⁺	CH ₂ Cl
113,0	112,90	259 ⁺ - 88 → 171 ⁺	Me ₄ Si
91,4	91,35	185 ⁺ - 55 → 130 ⁺	MeC ₂ H ₂
20,6	20,58	259 ⁺ - 186 → 73 ⁺	(Me ₃ Si) ₂ NNC
17,2	17,30	308 ⁺ - 236 → 73 ⁺	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ C ₂ H ₂ Cl

Versuch 3: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Benzoylchlorid

Eine Lösung von 3,6 g (25,6 mmol) PhCOCl in 10 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 6,5 g (25,6 mmol) LiTrSH in 40 ml Ether getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur. Lithiumchlorid setzt sich als dicker, weißer Niederschlag ab. Das ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt zwei Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 2 : 1.

Der weiße Niederschlag wird abgefrittet und in Wasser gelöst. Die Titration nach Volhard ergibt 25,2 mmol (98,4 %) Chlorid. Nach dem Abziehen des Ethers bleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl zurück, das nicht kristallisiert. Ausbeute: 8,3 g (23,6 mmol; 92 %). Das Produkt kann bei $100^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ unter geringfügiger Isomerisierung (7 % Umlagerungsprodukt, vgl. Thermolyse (Versuch 4) bzw. Photolyse (Versuch 5)) destilliert werden.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
-C-trimethylsiloxy-C-phenyl:



leicht gelb gefärbtes Öl;
Kp. $100^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ (unter teilweiser Isom.)

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	54,49	9,15	7,94	352,70
gef.	55,44	8,97	8,22	

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	- 2,9; -20,5; -450 (M)	18 : 9 : 5
Benzol	- 8,2; -22,8	18 : 9

IR-Spektrum: 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$)

Thermolyse: Versuch 4

Photolyse: Versuch 5

Versuch 4: Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
-C-trimethylsiloxy-C-phenyl

Eine Etherlösung von nicht destilliertem Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanid-C-trimethylsiloxy-C-phenyl (Versuch 3) wird im abgeschmolzenen Rohr 90 Minuten auf 120°C erhitzt. Im ¹H-NMR-Spektrum treten neben den zwei Me₃Si-Signalen der Ausgangssubstanz zwei weitere Me₃Si-Signale ebenfalls im Flächenverhältnis 2 : 1 auf. Das Verhältnis der beiden Signalaare Ausgangssubstanz : Umlagerungsprodukt beträgt 1 : 1,8. Es kann weder durch längeres Erhitzen auf 120°C noch durch Thermolyse bei 200°C wesentlich geändert werden.

Die Analysen des thermolysierten Produkts weisen auf eine unveränderte Elementarzusammensetzung hin:

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	54,49	9,15	7,94
gef.	54,52	8,87	7,83

¹H-NMR-Daten des Umlagerungsprodukts:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	-9,8; -10,3; -450 (M)	18 : 9 : 5
Benzol	-7,0; -18,5	9 : 18

Offensichtlich liegt ein Gleichgewicht zweier Konfigurationsisomerer vor. Eine definitive Zuordnung ist aufgrund der gesammelten Daten nicht möglich.

Versuch 5: Photolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
-C-trimethylsiloxy-C-phenyl

Eine Benzollösung von nicht destilliertem Bis(trimethylsilyl)-aminoisocyanid-C-trimethylsiloxy-C-phenyl (Versuch 3) wird bei +20°C drei Stunden mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Danach setzt sich das ¹H-NMR-Spektrum aus dem Me₃Si-Signalaar der eingesetzten Verbindung und zwei neuen Me₃Si-Signalen ebenfalls mit dem Flächenverhältnis 2 : 1 zusammen. Signalfächen-

verhältnis Ausgangssubstanz : Isomerisierungsprodukt =
1 : 2,2. Bei der Photolyse werden die gleichen Beobachtungen
gemacht wie bei der Thermolyse (Versuch 4).

Versuch 6: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Oxalylchlorid (Molverhältnis 2 : 1)

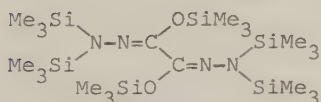
Man tropft eine Lösung von 1,25 g (9,85 mmol) Oxalylchlorid
in 10 ml Ether zu einer auf -95°C gekühlten Suspension von
5,0 g (19,7 mmol) LiTrSH in 25 ml Ether. Die entstandene
gelbbraune Reaktionsmischung wird beim langsamen Auftauen
braun. Ein Niederschlag setzt sich ab (LiCl).

^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs: Chem. Versch. gegen iTMS

	Flächenverh.	Zuordnung
- 5,6 Hz	1,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
- 7,7 Hz	2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$
-19,1 Hz	1	$\text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{OSiMe}_3$
-23,3 Hz	0,4	Me_3SiCl

Nach dem Abfritten des Lithiumchlorids werden bis $50^{\circ}\text{C}/\text{HV}$
Ether, Me_3SiCl und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ abkondensiert. Bei $130^{\circ}\text{C}/\text{HV}$
sublimieren leicht gelb gefärbte Kristalle, die bei -78°C
aus Ether umkristallisiert werden. Ausbeute: 2,5 g (4,5 mmol;
46 % d.Th.).

Charakterisierung von Bis(bis(trimethylsilyl)hydrazono)oxal-
säure-bis(trimethylsilyl)ester:



farblose Kristalle;

Fp. $131 - 133^{\circ}\text{C}$;

Sbp. $130^{\circ}\text{C}/\text{HV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	43,58	9,87	10,16	551,19
gef.	43,07	9,86	10,24	550 (MS)

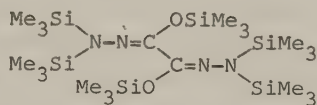
IR-Spektrum: 1589 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	- 7,7; -19,1	2 : 1
Benzol	-13,7; -21,2	2 : 1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
550	9,5	(M) ⁺
535	25,8	(M - Me) ⁺
477	1	(M - Me ₃ Si) ⁺
461	4,2	(M - OSiMe ₃) ⁺
275	18,4	((Me ₃ Si) ₃ N ₂ CO) ⁺
147	29,0	(Me ₅ Si ₂ O) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
521,0	520,41	550 ⁺ - 15 → 535 ⁺	Me
386,5	386,40	550 ⁺ - 89 → 461 ⁺	OSiMe ₃

Versuch 7: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Phosgen

In einem Kolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler wird eine auf -78°C gekühlte Aufschlammung von 9,5 g (37,4 mmol) LiTrSH und 100 ml Ether vorgelegt. Dazu kondensiert man langsam 3,7 g (37,4 mmol) COCl₂. Unter Rühren erwärmt sich das milchig trübe Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Das ¹H-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt neben dem Me₃Si-Hauptsignal, das Me₃SiCl zuzuordnen ist, mehrere viel kleinere Signale.

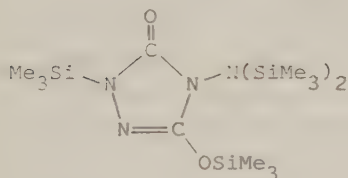
Nach dem Abfristen von LiCl werden die flüchtigen Komponenten bis 50°C am HV abkondensiert: 21,5 mmol Me₃SiCl; daneben wenig (Me₃Si)₃N₂H. Bei 90°C/HV siedet eine farblose Flüssigkeit, aus der beim Stehen ein weißer Feststoff auskristallisiert.

¹H-NMR-Spektrum des Destillats: Chem. Versch. (Hz; iTMS, Et₂O)

	Flächenverh.	Zuordnung
-7,0; -19,5; -20,5	2 : 1 : 1	((Me ₃ Si) ₂ NNCO) ₂
-9,0; -17,0	1,1 : 1,1	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ CO ₂ SiMe ₃

Durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Ether gewinnt man spektroskopisch reine, weiße Kristalle (Dimeres von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanat). Ausbeute: 1,2 g (3,0 mmol; 16 % d.Th.).

Charakterisierung von 1-Trimethylsilyl-3-trimethylsiloxy-
-4-bis(trimethylsilyl)amino-
-1,2,4-triazolinon(5):



weiße Kristalle;
Fp. 38 - 40°C;
Sbp. 90°C/HV;
thermostabil bis 180°C;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	41,54	8,96	13,84	404,81
gef.	39,51	8,65	13,87	404 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

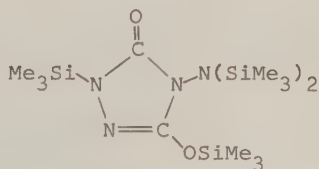
Lösungsm. Chem. Versch. gegen iTMS (Hz) Flächenverh.

Ether	- 7,0; -19,5; -20,5	2 : 1 : 1
Benzol	-12,0; -17,0; -25,5	2 : 1 : 1

IR-Spektrum: 1712 cm⁻¹ (ν_{C=O}); 1603 cm⁻¹ (ν_{C=N});

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
404	43,1	(M) ⁺
389	84,4	(M - Me) ⁺
330	1,2	(M - Me ₂ SiO) ⁺
315	28,6	(M - Me ₃ SiO) ⁺
147	8,1	(Me ₅ Si ₂ O) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺
45	15,3	(MeSiH ₂) ⁺



Metastabile peaks:

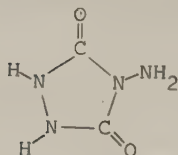
m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
375	374,56	$404^+ - 15 \rightarrow 389^+$	Me
300,9	300,68	$330^+ - 15 \rightarrow 315^+$	Me
269,8	269,55	$404^+ - 74 \rightarrow 330^+$	Me_2SiO
245,7	245,61	$404^+ - 89 \rightarrow 315^+$	Me_3SiO

Versuch 8: Hydrolyse von 1-Trimethylsilyl-3-trimethylsiloxy-
-4-bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triazolinon(5)

Eine Etherlösung von 1-Trimethylsilyl-3-trimethylsiloxy-
-4-bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triazolinon(5) (Versuch 7)
wird mit etwas Wasser versetzt und einen Tag lang bei Raum-
temperatur gerührt. Ein weißer Feststoff fällt aus. Das
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein neues Me_3Si -Signal (-3,2 Hz,
chem. Versch. gegen iTMS in Ether: $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$).

Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Komponenten bis $+20^\circ\text{C}$
am HV bleibt der weiße Feststoff zurück, der wegen der ge-
ringen Menge nicht weiter gereinigt werden kann.

Charakterisierung von 4-Amino-1,2,4-triazolidin-3,5-dion:



weißer Feststoff;

Fp. $260 - 265^\circ\text{C}$

(Lit. 276°C (Zers.)^{155,181});

Analysen:

	% H	% H	% N
ber.	20,69	3,47	48,26
gef.	20,43	4,04	47,49

IR-Spektrum: 3336 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$); 3280 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$);
 3120 cm^{-1} (ν_{OH}); 1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$);
 1690 cm^{-1} ; 1625 cm^{-1} (σ_{NH_2});

laut IR-Spektrum liegen prototrope Tautomere
vor.

Versuch 9: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Phosgen

In einem Kolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler legt man eine auf -78°C gekühlte Suspension von 3,6 g (19,1 mmol) Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid in 50 ml Ether vor. Dazu werden aus einer Glasampulle 1,9 g (19,1 mmol) COCl_2 kondensiert. Nun erwärmt sich das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur. Laut ^1H -NMR-Spektrum hat sich als Hauptprodukt Me_3SiCl gebildet.

Nach dem Abfristen des Lithiumchlorids und dem Abkondensieren der bis 10 Torr flüchtigen Komponenten (Ether, Me_3SiCl) destilliert bei $90^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ ein farbloses Öl. Aus dem destillierten Gemisch kristallisiert eine Substanz aus, die aufgrund ihrer ^1H -NMR-Daten in verschiedenen Lösungsmitteln mit 1-Trimethylsilyl-3-trimethylsiloxo-4-bis(trimethylsilyl)-amino-1,2,4-triazolinon(5) (Versuch 7) identisch ist. Ausbeute: 10 %.

Versuch 10: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Thiophosgen

Zu einer Aufschlammung von 3,2 g (17,0 mmol) Li_2BSH in 50 ml Ether tropft man bei -78°C eine rote Lösung von 1,3 ml (17,0 mmol) Cl_2CS in 20 ml Ether. Beim Auftauen wird die Reaktionsmischung braun und es entsteht Stickstoff: 4,5 mmol (26,5 %). Im ^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs treten mehrere Me_3Si -Signale auf, von denen die größten wie folgt zugeordnet werden:

^1H -NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen iTMS in Ether

	Flächenverh.	Zuordnung
-19,7 Hz	1	$\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$
-15,3 Hz	1,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{C}=\text{S}$
- 8,3 Hz	0,3	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$

Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{C}=\text{S}$ vgl. Versuch 55.

Versuch 11: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddibromid

Man tropft eine Lösung von 2,6 g (7,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CBr}_2$ (Versuch 24) in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1,9 g (7,5 mmol) LiTrSH in 10 ml Ether. Bei -55°C wird die Reaktionsmischung grün (BSD!).

^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs bei -44°C (iTMS, Et_2O):

	Flächenverh.	Zuordnung
- 4,0 Hz	2,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
- 8,6 Hz	1,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CBr}_2$
-11,0 Hz	2	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$
-14,4 Hz	2,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$
-31,1 Hz	1	Me_3SiBr

Nun läßt man die Gesamtlösung auf Raumtemperatur kommen. Es entwickeln sich 2,8 mmol Stickstoff und die grüne Farbe verschwindet (vgl. Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CBr}_2$ (Versuch 13)). Das ^1H -NMR-Spektrum besteht nun aus drei Me_3Si -Hauptsignalen (daneben etwas BSD-Thermolyse):

^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs bei $+20^\circ\text{C}$ (iTMS, Et_2O):

	Flächenverh.	Zuordnung
- 5,4 Hz	1,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
-15,1 Hz	1,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$
-32,1 Hz	1	Me_3SiBr

Wegen der Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ kann die Reaktion nicht stöchiometrisch durchgeführt werden. Das Produkt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ läßt sich nur schwer von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ trennen. Zur Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ vgl. Versuch 87.

Anmerkung: Bei der Umsetzung von LiTrSH mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CCl}_2$ (Versuch 20) entsteht vor allem $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, daneben etwas $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$. Unumgesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CCl}_2$ bleibt zurück.

Versuch 12: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Phosgen

Auf eine Lösung von 4,3 mmol BSD in 10 ml Ether werden bei -196°C aus einer abgewogenen Glasampulle 0,43 g (4,3 mmol) COCl_2 kondensiert. Bereits etwa am Schmelzpunkt des Ethers (-116°C) tritt eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein. Die blaue BSD-Farbe verschwindet innerhalb weniger Sekunden. Man töplert die Reaktionsgase (N_2 , CO): 8,4 mmol (97,7 %). Laut ^1H -NMR-Spektrum der leicht gelb gefärbten Reaktionslösung sind 8,6 mmol Me_3SiCl entstanden ($-23,7$ Hz; chem. Versch. gegen iTMS in Ether).

CO wird IR-spektroskopisch mit Hilfe einer Gasküvette qualitativ nachgewiesen.

Versuch 13: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Bis(trimethylsilyl)aminoisocyaniddibromid

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 3,7 mmol BSD in 10 ml Ether, die im Bombenrohr vorgelegt wird, spritzt man eine Lösung von 1,28 g (3,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CBr}_2$ (Vers. 24) in 5 ml Ether. Das abgeschmolzene Rohr wird bis zur Entfärbung der ursprünglich blauen Lösung etwa 10 Minuten auf 70°C erwärmt. 3,45 mmol (93,2 %) Stickstoff sind entstanden. Das ^1H -NMR-Spektrum des leicht gelb gefärbten Reaktionsgemischs zeigt an, daß 6,2 mmol (83,8 %) Me_3SiBr und 3,1 mmol (83,8 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$ entstanden sind. Die Thermolyseprodukte von BSD treten zu etwa 10 % auf. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CBr}_2$ wurde nicht ganz verbraucht. Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$ Versuch 87.

Die gleiche Reaktion wird mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CCl}_2$ unter identischen Bedingungen durchgeführt. Dabei thermolysiert BSD zu etwa 95 % und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CCl}_2$ liegt unverändert vor. Die Me_3Si -Signale von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$ und Me_3SiCl sind ^1H -NMR-spektroskopisch gerade noch nachweisbar.

Versuch 14: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Trimethylsilyl-tribrommethan

Eine Lösung von 1,8 g (5,5 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ in 20 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1,4 g (5,5 mmol) LiTrSH in 30 ml Ether getropft. Man erwärmt das leicht gelb gefärbte Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur. Das ^1H -NMR-Spektrum der klaren Lösung zeigt zwei Me_3Si -Hauptsignale mit dem Flächenverhältnis 1 : 1.

^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs (chem. Versch. gegen iTMS):

	Flächenverh.	Zuordnung
- 5,8 Hz	0,25	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
-15,1 Hz	1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$
-23,0 Hz	0,07	$\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$
-32,7 Hz	1	Me_3SiBr

Das Kondensat bis $20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält 9,5 mmol (86,4 %) Me_3SiBr . Bei $35^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ destilliert eine farblose Flüssigkeit, die laut ^1H -NMR-Spektrum aus dem Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ besteht. Zurück bleiben 4,8 mmol (87,3 %) LiBr. Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ vgl. Versuch 87.

Versuch 15: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Bis(trimethylsilyl)dibrommethan

Am Gabelstück wird bei -78°C eine Lösung von 1,5 g (4,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 10 ml Ether zu einem Gemisch von 1,2 g (4,7 mmol) LiTrSH in 15 ml Ether gegeben. Unter Rühren läßt man das Reaktionsgemisch sofort auf $+20^\circ\text{C}$ kommen.

Nach dem Abkondensieren des Ethers bei 10 Torr wird bei 50°C am ÖV eine farblose Flüssigkeit destilliert, die laut ^1H -NMR-Spektrum aus einem äquimolaren Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ besteht. Zurück bleiben 4,7 mmol (100 %) LiBr.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethan:

-9,4 Hz; -129 Hz (Flächenverh. 18 : 1; iTMS; CCl_4 ; Lit.¹⁷³⁾)

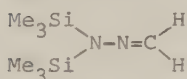
Versuch 16: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Methylenbromid

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 12,9 mmol BSD in 15 ml Ether, die in einem Bombenrohr vorgelegt wird, spritzt man 5,0 g (28,7 mmol; großer Überschuß) CH_2Br_2 . Das abgeschmolzene Rohr wird 1 Stunde auf 70°C erwärmt. 5,7 mmol (44,2 %) Stickstoff haben sich gebildet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Me_3Si -Hauptsignale im Flächenverhältnis 1 : 1, die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$ und Me_3SiBr zuzuordnen sind, und untergeordnet Thermolyseprodukte von BSD (10 %).

Alles bei 10 Torr Flüchtige wird abgezogen. Das Kondensat enthält 11,6 mmol (= 90 %) Me_3SiBr . Bei $62^{\circ}\text{C}/10$ Torr destilliert eine farblose Flüssigkeit ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$). Ausbeute: 0,7 g (3,7 mmol; 57,4 %). Verunreinigungen, die von Thermolyseprodukten von BSD herrühren, können durch wiederholte Destillationen nur schwer abgetrennt werden. Eine Kristallisation bei -78°C gelang nicht.

Spektroskopisch reine Proben werden durch präparative Gaschromatographie gewonnen (Säule "Apiezon M"; $3 \times 0,9$ m; $\varnothing$ 0,8 cm; Säulenofen 130°C ; Retentionszeit 590 sec).

Charakterisierung von Formaldehyd-bis(trimethylsilyl)hydrazon:



farblose Flüssigkeit;

Kp. $62^{\circ}\text{C}/10$ Torr;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	44,62	10,70	14,87	188,42
gef.	46,36	10,54	14,62	188 (MS)

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm. Chem. Versch. gegen iTMS (Hz) Flächenverh.

Ether $-10,8$; -397 (D); -422 (D) 18 : 1 : 1

Benzol $-12,5$;

CCl_4 $-9,4$; -395 (D); -419 (D) 18 : 1 : 1

(AB-System; $J_{\text{AB}} = 13$ Hz; Berechnung der chem. Verschiebung

nach $\sigma_{\text{A}} - \sigma_{\text{B}} = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1) \cdot (\nu_3 - \nu_2)}$)

¹⁴N-NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen NaNO₃ (extern):

(Me₃Si)₂N-N^{*}=CH₂ +237,5 ppm; h_{1/2} 284 Hz
^{*}+4,0 ppm; h_{1/2} 570 Hz

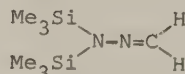
IR-Spektrum (cm⁻¹):

3050 s (ν_{as}=CH₂); 2980 ss Sch (ν_s=CH₂); 1415 m (ν_{as}=CH₂);
 1583 st (ν_{C=N}); 979 st (ν_{N-N}); 948 st (ν_{as}Si₂N^{*});

(Vergleichsspektrum Me₂NN=CH₂¹⁸²); Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 23).

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
188	31,7	(M) ⁺
173	28,3	(M - Me) ⁺
160	5,6	(M - N=CH ₂) ⁺
146	36,7	(Me ₃ SiNSiMe ₂ H) ⁺
130	19,4	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺
86	36,0	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m [*] gef.	m [*] ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
136,2	136,17	188 ⁺ - 28 → 160 ⁺	N=CH ₂
123,2	123,21	173 ⁺ - 27 → 146 ⁺	HC≡N
50,6	50,66	146 ⁺ - 60 → 86 ⁺	Me ₂ SiH ₂
28,4	28,35	188 ⁺ -115 → 73 ⁺	Me ₃ SiN ₂ CH ₂

Anmerkungen:

1. Führt man die Reaktion mit CH₂Br₂ bei +20°C durch, dann fallen die Thermolyseprodukte von BSD zu etwa 45 % an.
2. Bei der Umsetzung von BSD mit Methylenchlorid bei +70°C bilden sich (Me₃Si)₂N-N=CH₂ und Me₃SiCl zu etwa 10 % im Gemisch mit den Thermolyseprodukten von BSD.
3. Bei der analogen Umsetzung von BSD mit Methyleniodid bei +20°C entsteht Formaldehyd-bis(trimethylsilyl)hydrazon zu etwa 90 %. Das Reaktionsprodukt wird bei der Aufarbeitung zerstört.

Versuch 17: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Trimethylsilyl-tribrommethan

In einem Gabelstück wird bei -78°C eine Lösung von 1,2 g (3,7 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ in 25 ml Ether zu einer Lösung von 7,2 mmol BSD in 10 ml Ether gegeben. Beim sofortigen Auftauen entsteht eine grün gefärbte Reaktionslösung, die bei Raumtemperatur gelbbraun wird. 3,35 mmol (46,5 %) Stickstoff entwickeln sich. Das ^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs zeigt zwei Me_3Si -Hauptsignale etwa im Flächenverhältnis 2 : 1, die Me_3SiBr und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ zuzuordnen sind.

Im Kondensat bis 10 Torr werden 10,0 mmol (90,3 %) Me_3SiBr nachgewiesen. Der Rückstand besteht aus mehreren Substanzen, wobei $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ das Hauptprodukt ist (80 %). Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ vgl. Versuch 87.

Versuch 18: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Bis(trimethylsilyl)dibrommethan

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr wird eine Etherlösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ und überschüssigem BSD auf 100°C erhitzt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden außer den Thermolyseprodukten von BSD zwei neue Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 1,1 : 1 beobachtet, die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ und Me_3SiBr zugeschrieben werden.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethan:

^1H -NMR: - 9,4 Hz; - 129 Hz (Flächenverh. 18 : 1; iTMS; Et_2O ; vgl. Versuch 15).

Versuch 19: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α -trichlor-
methansulphenyl- α -chlorid (Molverhältnis 2 : 1)

Am Gabelstück gibt man bei -78°C eine gelbe Lösung von 2,1 g (5,6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}=\text{C}(\text{SCCl}_3)\text{Cl}$ (Versuch 114) in 10 ml Et_2O

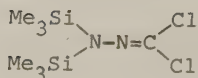
zu einer Lösung von 11,2 mmol BSD in 15 ml Ether. Aus dem grünen Reaktionsgemisch entweichen bei Raumtemperatur 11,0 mmol (98,2 %) Stickstoff. Die Lösung verfärbt sich nach gelborange.

Bis +20°C/10 Torr werden zusammen mit dem Lösungsmittel 10,9 mmol (97,3 %) Me_3SiCl abkondensiert. Zurück bleibt ein orangegelb gefärbtes Öl: 2,5 g (5,3 mmol; 95 %) Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid)-C,C'-thian. Die Substanz wird zur Reinigung bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert. Charakterisierung von Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid)-C,C'-thian: $^1\text{H-NMR}$: -10,6 Hz (iTMS; Et_2O ; näheres vgl. Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$ mit SCl_2 ; Versuch 116).

Versuch 20: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Tetrachlorkohlenstoff

Man tropft eine Lösung von 4,5 ml (46,7 mmol; kleiner Überschuß) CCl_4 in 30 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 10,4 g (41,0 mmol) LiTrSH in 70 ml Ether. Über Nacht erwärmt sich das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur. Dabei fällt ein feinkörniger, weißer Feststoff aus (LiCl). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der überstehenden Reaktionslösung zeigt zwei neue Me_3Si -Signale mit dem Flächenverhältnis 2 : 1 ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}=\text{CCl}_2$ und Me_3SiCl). Das Etherkondensat bis +20°C/10 Torr enthält 38,9 mmol (94,7 %) Me_3SiCl . Bei 77 - 78°C/10 Torr destilliert eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 9,6 g (37,4 mmol; 91 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}=\text{CCl}_2$. Die Substanz kann bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert werden. Als Destillationsrückstand bleiben 40,8 mmol (99,4 %) Lithiumchlorid.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-dichlorid:



farblose Flüssigkeit; süßl. Geruch;
Kp. 77 - 78°C/10 Torr;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	32,68	7,05	10,89	256,34 (^{35}Cl)
gef.	32,94	6,92	10,99	256 (MS)

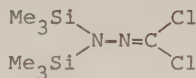
^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 -9,5 Hz (Ether); -8,1 Hz (Benzol)

^{14}N -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen NaNO_3 (extern)
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$ +212 ppm; *+41 ppm .

IR-Spektrum: 1562 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1010 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$);
 943 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$); 914 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as CCl}_2}$)
 (umfassende Zuordnung vgl. Anhang Tabelle 23);

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
256	15,3	$(\text{M})^+$	2 Cl
241	9,6	$(\text{M} - \text{Me})^+$	2 Cl
221	5,1	$(\text{M} - \text{Cl})^+$	1 Cl
133	14,8	$(\text{Me}_2\text{SiN}_2\text{CCl})^+$	1 Cl
113	10,0	$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{C})^+$	
106	11,4	$(\text{MeCH}_2\text{SiNCl})^+$	1 Cl
93	18,2	$(\text{Me}_2\text{SiCl})^+$	1 Cl
86	14,2	$(\text{Me}_2\text{SiNCH}_2)^+$	
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
227	226,88	$256^+ - 15 \rightarrow 241^+$	Me
53	52,98	$241^+ - 128 \rightarrow 113^+$	Me_2SiCl_2
46,6	46,62	$241^+ - 135 \rightarrow 106^+$	$\text{Me}_3\text{SiNCHCl}$
33,5	33,47	$221^+ - 135 \rightarrow 86^+$	$\text{Me}_3\text{SiNCHCl}$
30,6	30,69	$241^+ - 155 \rightarrow 86^+$	$\text{Me}_2\text{HSiNCCl}_2$

Anmerkung: Wenn man bei $+20^\circ\text{C}$ zutropft, treten im ^1H -NMR-Spektrum Me_3Si -Signale von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ auf; das Signal von Me_3SiCl ist im Verhältnis zum Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CCl}_2$ deutlich überhöht.

Unabhängige Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$: $\text{BSD} + \text{CCl}_4^{16)}$.

Versuch 21: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Tetrabromkohlenstoff

Eine Lösung von 11,1 g (33,5 mmol) CBr_4 in 25 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 8,5 g (33,5 mmol) LiTrSH in 25 ml Ether getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort grün (BSD!). Ein weißer Feststoff fällt aus. Das ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden, dunkelgrünen Lösung des bei -78°C gehaltenen Gesamtgemischs zeigt an, daß als Hauptprodukt BSD entstanden ist.

^1H -NMR-Spektrum bei -50°C (chem. Versch. gegen iTMS in Et_2O)

	Flächenverh.	Zuordnung
-23,6 Hz	0,12	$\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ (z.T. auskristallisiert)
-12,2 Hz	1	$\text{Me}_3\text{SiN=NSiMe}_3$
- 5,7 Hz	0,25	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$

Die Isolierung der Reaktionsprodukte ist dadurch erschwert, daß mit dem unvermeidlichen Auftauen auf etwa -10°C (Sublimationstemperatur für BSD am HV) Folgereaktionen einsetzen (vgl. BSD + $\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ Versuch 17).

Bei etwa $-10^\circ\text{C}/\text{HV}$ wird eine blaue Substanz (BSD) überkondensiert, die zur Abtrennung von Sekundärprodukten (Me_3SiBr , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$) erneut sublimiert wird: 6,8 mmol (20,3 %) BSD (quantitative Bestimmung durch Umsetzung mit überschüssigem CCl_4 : 3,4 mmol N_2 ; 6,7 mmol Me_3SiCl ; 0,75 g (2,9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{CCl}_2$ destillieren bei $77 - 78^\circ\text{C}/10$ Torr; vgl. Versuch 20). Bei $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ sublimiert ein weißer Feststoff ($\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$), der aufgrund seiner ausgezeichneten Kristallisationseigenschaften leicht von den Nebenprodukten ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}\equiv\text{C}$) befreit wird. Der verbleibende Rückstand der Sublimationen ist ein weißer, wasserlöslicher Feststoff (LiBr).

Charakterisierung von Trimethylsilyl-tribrommethan:

$\text{Me}_3\text{SiCBr}_3$ weiße Kristalle;
Sbp. $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ (Lit. $60^\circ\text{C}/0,1$ Torr¹⁷³);
Fp. $201 - 202^\circ\text{C}$ (Lit. $203 - 205^\circ\text{C}$ ¹⁷³).

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	14,79	2,79	0,00
gef.	15,32	2,67	0,18

¹H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 -23,6 Hz (Ether); -11,6 Hz (Benzol);
 -23,9 Hz (CCl₄; Lit. -25,2 Hz¹⁷³)

Versuch 22: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
 mit Tetraiodkohlenstoff

Am Gabelstück wird bei -78°C eine Suspension von 2,0 g (7,9 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether mit einem Gemisch von 4,1 g (7,9 mmol) CI₄ und 20 ml Ether vereinigt. Zunächst entsteht ein dunkelblaues Reaktionsgemisch, das über grün beim Auftauen orange und rot wird. Man beobachtet eine leichte Stickstoffentwicklung: 1,0 mmol (12,7 %). Ein dicker, roter Niederschlag setzt sich ab. Das ¹H-NMR-Spektrum des Gesamtgemischs zeigt im Me₃Si-Bereich ein Hauptsignal, das (Me₃Si)₃N₂H zuzuordnen ist.
 Bis 50°C/HV werden Ether, Me₃SiI und (Me₃Si)₃N₂H abkondensiert. Aus dem Rückstand kann keine definierte Substanz isoliert werden.

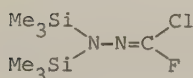
Versuch 23: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
 mit Fluortrichlormethan

Man kondensiert 16,9 g (122,9 mmol; großer Überschuß) Cl₃CF zu einer Suspension von 8,5 g (33,5 mmol) LiTrSH in 50 ml Ether und läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Me₃Si-Signale im Flächenverhältnis 2 : 1 ((Me₃Si)₂N-N=CFCl und Me₃SiCl; Nebenprodukt ist (Me₃Si)₃N₂H (19 %)).

Nach dem Abfristen des LiCl werden bis 10 Torr das Lösungsmittel, überschüssiges Cl₃CF und 26,8 mmol Me₃SiCl abkonden-

siert. Über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert man eine bei 62 - 63°C/13 Torr siedende, farblose Flüssigkeit, von der nur schwer $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ vollständig abgetrennt werden kann. Ausbeute: 6,0 g (24,9 mmol; 74 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CFCl}$.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-chloridfluorid:



farblose Flüssigkeit;

Kp. 62 - 63°C/13 Torr;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	34,91	7,53	11,63	240,37 (^{35}Cl)
gef.	36,62	7,86	11,50	240 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-8,5 Hz (Ether); -7,0 Hz (Benzol);
(bei Feinstauflösung Dublett: J 0,3 Hz)

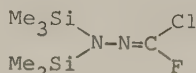
^{14}N -NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen NaNO_3 (extern)
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\overset{*}{\text{N}}=\text{CFCl}$ +280 ppm; * +111 ppm

^{19}F -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen Cl_3CF (intern) in Et_2O
+37,0 ppm;
(Vergleichswert $\text{F}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CClF}$ +36,9 ppm¹⁸³)

IR-Spektrum: 1648 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1169 sst ($\nu_{\text{as}} \text{CFCl}$);
1016 cm^{-1} st ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$); 942 sst ($\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$);
umfassendere Zuordnung vgl. Anhang Tabelle 23.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
240	30,4	$(\text{M})^+$	1 Cl
225	4,5	$(\text{M} - \text{Me})^+$	1 Cl
133	14,3	$(\text{Me}_2\text{SiN}_2\text{CCl})^+$	1 Cl
113	19,4	$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{C})^+$	
106	9,8	$(\text{MeCH}_2\text{SiNCl})^+$	1 Cl
93	12,5	$(\text{Me}_2\text{SiCl})^+$	1 Cl
77	13,4	$(\text{Me}_2\text{SiF})^+$	
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
213	212,93	242 ⁺ - 15 → 227 ⁺	Me
211	210,94	240 ⁺ - 15 → 225 ⁺	Me
56,8	56,75	225 ⁺ - 112 → 113 ⁺	Me ₂ SiF ³⁵ Cl
56,2	56,25	227 ⁺ - 114 → 113 ⁺	Me ₂ SiF ³⁷ Cl

Unabhängige Synthese: BSD + Cl₃CF; Versuch 27.

Versuch 24: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Tetrabromkohlenstoff (Molverhältnis 2 : 1)

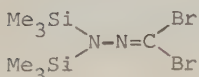
Am Gabelstück gibt man bei -78°C eine Lösung von 35,0 mmol BSD in 50 ml Ether zu einer Lösung von 5,8 g (17,5 mmol) CBr₄ in 25 ml Ether. Die ursprünglich dunkelgrüne Reaktionslösung färbt sich beim Auftauen auf Raumtemperatur gelbbraun und bleibt schließlich hellgelb. Ab etwa -20°C entwickelt sich merklich Stickstoff: 19,2 mmol (55 %).

¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung: Chem. Versch. gegen iTMS

	Mengen	Zuordnung
-32,2 Hz	39,2 mmol	Me ₃ SiBr
-15,2 Hz	4,7 mmol	(Me ₃ Si) ₂ N-N≡C
-10,2 Hz	8,9 mmol	(Me ₃ Si) ₂ N-N=CBr ₂

Die fraktionierende Destillation liefert bis +30°C/HV Et₂O und 39,2 mmol Me₃SiBr und (Me₃Si)₂NNC (Auf eine Isolierung von (Me₃Si)₂NNC wurde hier verzichtet; vgl. Versuch 87). Bei 45 - 48°C/HV sieden 1,5 g (4,3 mmol; 25 % d.Th.) der farblosen Flüssigkeit (Me₃Si)₂N-N=CBr₂. Zur vollständigen Reinigung wird bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
dibromid:



farblose Flüssigkeit; süßl. Geruch;
Kp. 45 - 48°C/HV;
thermostabil bis etwa 100°C;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	24,28	5,24	8,09	346,22
gef.	25,67	5,27	8,43	346 (MS)

¹H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-10,0 Hz (Ether); -8,3 Hz (Benzol);

IR-Spektrum: 1535 cm⁻¹ st (ν_{C=N}); 995 cm⁻¹ sst (ν_{N-N});
926 cm⁻¹ sst (ν_{as Si₂N}); umfassende Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 23;

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Br-Muster	
344	<1	(M) ⁺	2 Br	
329	<1	(M - Me) ⁺	2 Br	
265	4,2	(M - Br) ⁺	1 Br	
186	6,5	((Me ₃ Si) ₂ NNC) ⁺		$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Br} \end{array}$
171	55,3	(Me ₅ Si ₂ NNC) ⁺		
152	9,1	(Me ₃ SiBr) ⁺	1 Br	
137	29,8	(Me ₂ SiBr) ⁺	1 Br	
73	100	(Me ₃ Si) ⁺		

Unabhängige Synthese: (Me₃Si)₂NN≡C + Br₂; Versuch 112.

Versuch 25: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Tetraiodkohlenstoff

In einem NMR-Rohr werden zu einer gekühlten Etherlösung von BSD kleine Mengen CI₄ gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man eine leichte Stickstoffentwicklung.

¹H-NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Et₂O

	Flächenverh.	Zuordnung	
- 5,5 Hz	1,2	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ H	} BSD-Thermolyse
-12,4 Hz	1,4	(Me ₃ Si) ₂ NN(SiMe ₃) ₂	
-15,2 Hz	1	(Me ₃ Si) ₂ NNC	
-45,0 Hz	2,3	Me ₃ SiI	

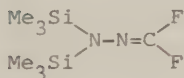
Die Umsetzung wurde nicht genauer untersucht.

Versuch 26: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Dibromdifluormethan

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 46,0 mmol BSD in 50 ml Ether, die in einem Bombenrohr vorgelegt wird, kondensiert man aus einer Glasampulle 11,8 g (56,2 mmol; großer Überschuß) Br_2CF_2 . Nach dem Abschmelzen wird das Bombenrohr auf 50°C erhitzt. Die grüne Mischfarbe bleibt kurzfristig erhalten. Plötzlich schlägt der Farbton über grau nach orangerot um. Man töplert 21,8 mmol (47,4 %) Stickstoff. Im ^1H -NMR-Gesamtspektrum treten zwei Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 1 : 1 auf (Me_3SiBr und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CF}_2$).

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $+20^{\circ}\text{C}$ bei 50 Torr Ether, überschüssiges Br_2CF_2 und 43,1 mmol (93,7 %) Me_3SiBr . Bei $66 - 68^{\circ}\text{C}/50$ Torr siedet eine farblose bis leicht rotstichige Flüssigkeit. Ausbeute: 4,0 g (17,9 mmol; 77,6 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CF}_2$. Als Rückstand bleibt wenig tiefrot gefärbtes Öl.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
difluorid:



farblose Flüssigkeit;

Kp. $66 - 68^{\circ}\text{C}/50$ Torr; $33 - 35^{\circ}\text{C}/10$ T.

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	37,47	8,09	12,48	224,40
gef.	38,85	7,96	12,52	224 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 $-8,0$ Hz (Ether); $-5,3$ Hz (Benzol);
(strukturierte Signale; "Pseudotriplett";
J $0,4$ Hz)

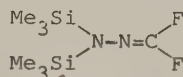
^{14}N -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen NaNO_3 (extern)
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CF}_2$ +296 ppm; *+178 ppm;

^{19}F -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen Cl_3CF (intern)
+50,6 ppm; +78,2 ppm; J 42 Hz;
(Vergleich: $\text{F}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CF}_2$ +52,1 ppm;
+74,0 ppm; J 65 Hz¹⁸³).

IR-Spektrum: 1720 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C=N}}$); 1280 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as CF}_2}$);
 1053 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{N=N}}$); 961 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$);
 umfassende Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 23;

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
224	31,4	(M) ⁺
179	1	((Me ₃ Si) ₂ NF) ⁺
174	1	((Me ₃ Si) ₂ N ₂) ⁺
113	36,2	(Me ₃ SiN ₂ C) ⁺
90	12,1	(MeSiCH ₂ NF) ⁺
85	6,2	(Me ₂ HSiNC) ⁺
77	48,7	(Me ₂ SiF) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺
63	11,4	(MeHSiF) ⁺
59	82,5	(Me ₂ HSi) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
44,1	44,10	$90^+ - 27 \rightarrow 63^+$	HCN
40,95	40,95	$85^+ - 26 \rightarrow 59^+$	CN
30,9	30,81	$113^+ - 54 \rightarrow 59^+$	$\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}\equiv\text{C}$

Versuch 27: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
 Fluortrichlormethan

Man kondensiert 3,2 g (23,3 mmol; großer Überschuß) Cl₃CF zu einer blauen Lösung von 11,1 mmol BSD in 15 ml Ether, die in einem Bombenrohr vorgelegt wird. Das abgeschlossene Rohr wird 10 Minuten auf 80°C erwärmt. Dabei wird die Reaktionslösung rotstichig. Es entwickeln sich 4,6 mmol (41,4 %) Stickstoff. Das ¹H-NMR-Spektrum des Gesamtgemischs zeigt zwei Me₃Si-Hauptsignale im Flächenverhältnis 1 : 1 (Me₃SiCl und (Me₃Si)₂N=N=CFCl; daneben 20 % BSD-Thermolyseprodukte).

Das Kondensat bis +20°C/13 Torr setzt sich aus Et₂O, überschüssigem Cl₃CF und 8,7 mmol (78,4 %) Me₃SiCl zusammen.

Bei 62 - 63°C/13 Torr siedet eine farblose Flüssigkeit, die nur schwer vollständig von den Thermolyseprodukten von BSD gereinigt werden kann. Ausbeute: 0,8 g (3,3 mmol; 60 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CFCI}$. Der Destillationsrückstand besteht aus den Thermolyseprodukten von BSD ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ u.a.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-chloridfluorid:

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	34,91	7,53	11,63
gef.	36,76	7,89	11,40

Weitere Daten vgl. Umsetzung von LiTrSH mit Cl_3CF , Vers. 23.

Versuch 28: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Hexachlorethan

Eine Lösung von 4,5 g (19,0 mmol) C_2Cl_6 in 30 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 4,8 g (19 mmol) LiTrSH in 30 ml Ether getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich grün (BSD!). Ein weißer, feinkristalliner Feststoff setzt sich ab.

^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei -50°C (iTMS; Ether):

	Flächenverh.	Zuordnung
-23,3 Hz	1	Me_3SiCl
-11,5 Hz	2	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$
- 5,5 Hz	1,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$

Die Umsetzung verläuft zu etwa 67 % in BSD-Richtung.

Der kristalline Feststoff wird abgefrittet: 13,5 mmol (71 %) LiCl. Zum Nachweis der Reduktionsprodukte von C_2Cl_6 läßt man BSD bei +20°C thermolysieren. Durch gaschromatographische Analyse werden im Reaktionsgemisch $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ und überschüssiges C_2Cl_6 nachgewiesen (Säule: Phenylsilikonöl DC 550; Säulenofen 180°C; Retentionszeiten für $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 220 sec, für $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ 560 sec; Mengenabschätzung $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$: $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ etwa 2 : 1).

Versuch 29: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Hexachlorethan

Am Gabelstück wird bei -78°C eine Lösung von 1,66 g (7 mmol) C_2Cl_6 in 20 ml Ether zu einer blauen Lösung von 7,0 mmol BSD in 10 ml Ether geschüttet. Erst bei Raumtemperatur entwickeln sich 6,35 mmol (90,7 %) Stickstoff. Nach 3 Stunden ist das Reaktionsgemisch leicht gelb gefärbt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neben 12,5 mmol (89,3 %) Me_3SiCl die Thermolyseprodukte von BSD (etwa 10 %) entstanden. Im Reaktionsgemisch wird $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ gaschromatographisch nachgewiesen (Säule: Phenylsilikonöl DC 550; Säulenofen 180°C ; Retentionszeit 220 sec).

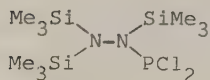
Versuch 30: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Phosphortrichlorid

Eine Lösung von 8,34 ml (95,5 mmol) PCl_3 in 20 ml Ether wird zu einer Aufschlammung von 24,25 g (95,5 mmol) LiTrSH in 150 ml Ether getropft. Die Reaktion ist leicht exotherm. Ein weißer, feinkristalliner Feststoff fällt aus.

Nach dem Abfritten des LiCl (92,0 mmol; 96,2 %) werden die flüchtigen Bestandteile am ÖV abkondensiert. Der Ether enthält geringe Mengen Me_3SiCl . Bei $110^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ sublimiert ein weißer Feststoff, der bei -78°C aus Ether umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 24,9 g (71,4 mmol; 75 % d.Th.)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-PCl}_2$.

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazino-dichlorphosphan:



weiße Kristalle;
Fp. $118 - 120^{\circ}\text{C}$;
Sbp. $110^{\circ}\text{C}/\text{HV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
	31,00	7,74	8,02	348,50 (^{35}Cl)
	29,98	7,60	8,21	348 (MS)

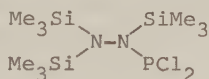
¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	-16,6 (D), J 0,8 Hz; -26,6	2 : 1
Benzol	-11,4 (D), J 0,8 Hz; -22,2	2 : 1

³¹P-NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen 85 % H₃PO₄ (extern)
-165,8 ppm (in Et₂O)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
348	1,2	(M) ⁺	2 Cl
333	1	(M - Me) ⁺	2 Cl
313	1	(M - Cl) ⁺	1 Cl
247	11,0	(M - PCl ₂) ⁺	
174	6,1	(Me ₃ SiN=NSiMe ₃) ⁺	
108	7,9	(Me ₃ SiCl) ⁺	1 Cl
93	100	(Me ₂ SiCl) ⁺	1 Cl
73	81,1	(Me ₃ Si) ⁺	



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
122,8	122,57	247 ⁺ - 73 → 174 ⁺	Me ₃ Si
86,9	87,00	348 ⁺ - 174 → 174 ⁺	Me ₃ SiPCl ₂

Anmerkung: Wenn man LiTrSH und PCl₃ im Molverhältnis 2 : 1
30 Minuten in Toluol unter Rückfluß kocht, dann
bilden sich (Me₃Si)₃N₂-PCl₂ und (Me₃Si)₃N₂H.

Versuch 31: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Thionylchlorid (Molverhältnis 2 : 1)

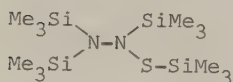
Man tropft eine Lösung von 4,45 g (37,4 mmol) SOCl₂ in 15 ml
Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 19,0 g
(74,8 mmol) LiTrSH in 100 ml Ether. Beim langsamen Auftauen
der gelben Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ist eine
leichte Gasentwicklung zu beobachten: 34,0 mmol (45,5 %;
Bestimmung bei einem gesonderten Versuch am Gabelstück) N₂.

¹H-NMR-Spektrum des Gesamtgemischs: Chem. Versch. gegen iTMS

	Flächenverh.	Zuordnung
- 3,1 Hz	2,7	Me ₃ SiOSiMe ₃
- 5,5 Hz	0,8	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ H
-11,3 Hz	1	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{N} - \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{S-SiMe}_3 \end{array} $
-14,8 Hz	2	
-20,4 Hz	1	

Nach dem Abfrühen von LiCl zieht man die bis +50°C/HV flüchtigen Komponenten ab: Das Etherkondensat enthält 37,4 mmol (100 %) Me₃SiOSiMe₃ und (Me₃Si)₃N₂H. Bei 80°C/HV destilliert aus dem braunen Rückstand eine farblose, ölige Flüssigkeit, die wegen starken Schäumens (Zersetzung) nur schwer und unter großen Verlusten isoliert werden kann. Die Verbindung wird durch erneute Destillationen gereinigt. Ausbeute: 3,0 g (8,5 mmol; 23 % d.Th.) (Me₃Si)₃N₂SSiMe₃.

Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin:



farblose, ölige Flüssigkeit;
Kp. 80°C/HV (unter teilw. Zersetzung)

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	40,85	10,28	7,94	9,09	352,84
gef.	41,13	10,06	7,92	9,09	352 (MS)

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	-11,3; -14,8; -20,4	1 : 2 : 1
Benzol	-17,5; -17,9; -19,9	1 : 1 : 2

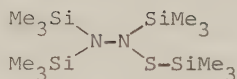
IR-Spektrum: 1041 cm⁻¹ st (ν_{N-N}); 858 cm⁻¹ Sch (ν_{N-S}) ?;
459 cm⁻¹ m (ν_{S-Si});

umfassende Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 24;

Anmerkung: Werden die Reaktanden im Molverhältnis 1 : 1 zusammengegeben, dann entstehen als Hauptprodukte Me₃SiCl und Me₃SiOSiMe₃. Aus dem Kondensationsrückstand ließ sich keine definierte Substanz isolieren (vgl. analoge Verhältnisse bei den Umsetzungen von LiTrSH mit SCl₂ bzw. S₂Cl₂, Vers. 32, 34).

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
352	2,4	(M) ⁺
337	1	(M - Me) ⁺
320	1	(M - S) ⁺
280	1,8	((Me ₃ Si) ₃ N ₂ SH) ⁺
247	29,3	((Me ₃ Si) ₃ N ₂) ⁺
174	6,1	(Me ₃ SiN=NSiMe ₃) ⁺
159	2,7	(Me ₅ Si ₂ N ₂) ⁺
146	11,0	(Me ₆ Si ₂) ⁺
131	7,3	(Me ₅ Si ₂) ⁺
119	14,6	(Me ₃ SiN=S) ⁺
101	1,8	(Me ₃ SiN ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
218,1	217,89	280 ⁺ - 33 → 247 ⁺	SH
122,7	122,57	247 ⁺ - 73 → 174 ⁺	Me ₃ Si
108,1	108,13	280 ⁺ - 106 → 174 ⁺	Me ₃ SiSH
102,4	102,35	247 ⁺ - 88 → 159 ⁺	Me ₄ Si
86,3	86,30	247 ⁺ - 101 → 146 ⁺	Me ₃ SiN ₂
69,5	69,48	247 ⁺ - 116 → 131 ⁺	Me ₃ SiN ₂ Me
58,7	58,63	174 ⁺ - 73 → 101 ⁺	Me ₃ Si
50,5	50,58	280 ⁺ - 161 → 119 ⁺	(Me ₃ Si) ₂ NH
21,6	21,57	247 ⁺ - 174 → 73 ⁺	Me ₃ SiN=NSiMe ₃

Das Massenspektrum zeigt als Verunreinigung die Substanz (Me₃Si)₃N₂-S-O-SiMe₃ an (m/e 368).

Versuch 32: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Schwefeldichlorid (Molverhältnis 2 : 1)

Eine rote Lösung von 0,93 g (9,0 mmol) SCl₂ in 10 ml Ether wird bei -78°C zu einer Suspension von 4,6 g (18,0 mmol) LiTrSH in 25 ml Ether getropft. Es bildet sich eine leicht

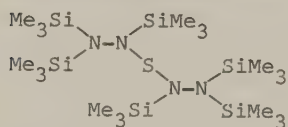
gelb gefärbte Reaktionsmischung, aus der beim Auftauen auf +20°C Lithiumchlorid ausfällt.

¹H-NMR-Spektrum der Gesamtlösung: Chem. Versch. (iTMS, Et₂O)
Flächenverh. Zuordnung

-22,7 Hz	0,3	Me ₃ SiCl
-18,3 Hz; -15,3 Hz	1 : 2	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ SN ₂ (SiMe ₃) ₃
-10,6 Hz	0,8	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ Li
- 5,5 Hz	0,7	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ H

Nach dem Abfritten von LiCl (14,8 mmol; 82,3 %) zieht man die bis 50°C/HV flüchtigen Komponenten ab. Das Kondensat enthält Et₂O, Me₃SiCl, (Me₃Si)₃N₂H, Me₃SiSiSiMe₃ und BSD. Der Rückstand besteht zu etwa 80 % aus der neuen Substanz. Zur Abtrennung der Verunreinigungen (vor allem LiTrSH) nimmt man den Rückstand in Ether auf und versetzt vorsichtig mit Wasser. Man trennt die organische Phase ab und trocknet sie über MgSO₄. Das Kondensat bis +50°C/HV enthält außer Ether (Me₃Si)₃N₂H und Me₃SiOSiMe₃. Der zurückbleibende Feststoff wird mehrmals bei -78°C aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (2,9 mmol; 32 % d.Th.).

Charakterisierung von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinosulfan:



farblose Kristalle;
Fp. 125 - 127°C (Zersetzung unter Gasentwicklung);
beständig gegen H₂O;

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	41,01	10,32	10,63	6,08	527,24
gef.	41,00	10,09	10,62	5,95	532 (osm.)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	-15,3; -18,3	2 : 1
Benzol	-19,2; -20,8	2 : 1

IR-Spektrum: 1000 cm⁻¹ (ν_{N-N});

Unabhängige Synthese: LiTrSH + (Me₃Si)₃N₂SBr, Versuch 39.

Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (70 eV):

Im Massenspektrum der Verbindung tritt auch bei Niederenergiespektren kein Molekülpeak auf (Basispeak m/e 247

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2^+$; m/e 279 (winzig) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{S}^+$; 1,2-Bis(ethansulphenyl)hydrazin-1,2-dicarbonsäurediethylester zeigt ebenfalls keinen Molekülpeak⁶⁸⁾).

Versuch 33: Thermolyse von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinosulfan

In einem Bombenrohr wird eine Lösung von 1,5 g (2,85 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in 15 ml Ether 150 Minuten auf 110°C erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung gelb. 2,1 mmol (73,7 %) Stickstoff haben sich gebildet.

¹H-NMR-Spektrum des Thermolysegemischs: Chem. Versch. (iTMS)

	Flächenverh.	Zuordnung
- 5,5 Hz	0,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
-10,3 Hz; -16,4 Hz	2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$
-11,5 Hz	3,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$
-18,5 Hz	0,5	$\text{Me}_3\text{Si-S-SiMe}_3$
-13,7 Hz; -15,5 Hz	0,6; 0,4	?

Zu etwa 75 % entstehen die Hauptprodukte der Thermolyse $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$.

Nach dem Abkondensieren des Ethers bei 10 Torr wird bis 60°C am ÖV eine farblose Flüssigkeit destilliert, die aus einem Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ (Molverhältnis 1 : 1,16) besteht (daneben wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$). Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$: Versuch 40.

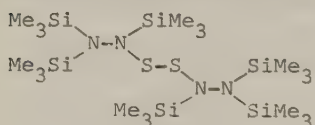
Anmerkung: Das beobachtete Molverhältnis $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ entspricht nicht ganz dem Erwartungswert 1 : 1. Bei 110°C zerfällt das Thermolyseprodukt Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin innerhalb von 150 Minuten zu einem geringen Prozentsatz zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$, S_8 und weiteren Produkten (vgl. Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$, Versuch 101).

Versuch 34: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Dischwefeldichlorid (Molverhältnis 2 : 1)

Eine gelbe Lösung von 1,5 g (11,1 mmol) S_2Cl_2 in 20 ml Ether wird zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Aufschlämmung von 5,65 g (22,2 mmol) LiTrSH in 30 ml Ether getropft. Man läßt das leicht gelb gefärbte Reaktionsgemisch über Nacht langsam auf $+20^\circ C$ kommen, wobei sich LiCl ausscheidet. Das 1H -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung besteht aus vier Me_3Si -Signalen, von denen jeweils zwei ein Flächenverhältnis von 2 : 1 aufweisen (Verhältnis der Signalpaare 3 : 1).

Nach dem Abfritten von LiCl werden die flüchtigen Komponenten bis $+50^\circ C/HV$ abkondensiert. Man kristallisiert den zurückbleibenden, weißen Feststoff dreimal bei $-78^\circ C$ aus wenig Ether um. Ausbeute: 2,6 g (4,7 mmol; 42 % d.Th.) Gemisch von $(Me_3Si)_3N_2-S-S-N_2(SiMe_3)_3$ und $(Me_3Si)_3N_2SN_2(SiMe_3)_3$ (Molverhältnis 3 : 1). Beide Substanzen können durch Kristallisation nicht getrennt werden.

Charakterisierung von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazino-
disulfan:



farblose Kristalle (bisher nur
im Gemisch erhalten mit
 $(Me_3Si)_3N_2-S-N_2(SiMe_3)_3$)

1H -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen iTMS in Ether
-14,2 Hz; -16,5 Hz (Flächenverh. 2 : 1)

Weitere Charakterisierung: Umsetzung mit Brom, Versuch 99.

Charakterisierung von $(Me_3Si)_3N_2-S-N_2(SiMe_3)_3$ Versuch 32.

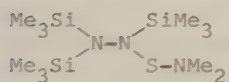
Anmerkungen:

1. Wird die Reaktion im Molverhältnis 1 : 1 durchgeführt, dann entsteht laut 1H -NMR-Spektrum als Hauptprodukt Me_3SiCl .
2. Die Umsetzung von LiTrSH mit S_2Br_2 im Molverhältnis 2 : 1 liefert auch das beschriebene Produktgemisch der Di- und Monosulfanverbindung (hier im Molverhältnis 1 : 1).

Versuch 3: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Dimethylaminosulfenylchlorid

Man tropft eine Lösung von 2,5 g (22,4 mmol) Me_2NSCl in 15 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 5,7 g (22,4 mmol) LiTFSH in 30 ml Ether. Beim langsamen Auftauen des Reaktionsgemischs fällt ein weißer Niederschlag aus. Der Umsatz verläuft - laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum - quantitativ. LiCl wird abgefrittet (21,7 mmol; 96,9 %). Nach dem Abkondensieren des Ethers sublimiert bei $100^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein weißer Feststoff. Ausbeute: 5,5 g (17,0 mmol; 75,9 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SNMe}_2$.

Charakterisierung von Dimethylaminosulfenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin:



farblose Kristalle;

Fp. $141 - 144^\circ\text{C}$;

Sbp. $100^\circ\text{C}/\text{HV}$;

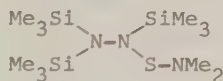
Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	40,81	10,27	12,98	9,90	323,73
gef.	41,02	10,25	12,97	10,08	323 (MS)
					323,3 (osm.)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen TMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	$(-12,3; -12,6); -175$	$(9 : 18) : 6$
Benzol	$(-15,7; -16,1); -166$	$(9 : 18) : 6$

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
323	0,6	$(\text{M})^+$
308	<1	$(\text{M} - \text{Me})^+$
247	73,8	$((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)^+$
232	3,2	$(\text{Me}_8\text{Si}_3\text{N}_2)^+$
174	3,2	$(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3)^+$
159	2,3	$(\text{Me}_5\text{Si}_2\text{N}_2)^+$
131	11,0	$(\text{Me}_5\text{Si}_2)^+$
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
218,0	217,91	247 ⁺ - 15 → 232 ⁺	Me
189,0	188,88	323 ⁺ - 76 → 247 ⁺	Me ₂ NS
122,5	122,57	247 ⁺ - 73 → 174 ⁺	Me ₃ Si
	122,51	174 ⁺ - 28 → 146 ⁺	N ₂
108,0	107,93	159 ⁺ - 28 → 131 ⁺	N ₂
102,4	102,35	247 ⁺ - 88 → 159 ⁺	Me ₄ Si
86,3	86,30	247 ⁺ - 101 → 146 ⁺	Me ₃ SiN ₂
69,5	69,48	247 ⁺ - 116 → 131 ⁺	Me ₃ SiN ₂ Me
33,5	33,52	159 ⁺ - 86 → 73 ⁺	Me ₂ SiN ₂
21,6	21,57	247 ⁺ - 174 → 73 ⁺	Me ₃ SiN=NSiMe ₃

Versuch 36: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Bis(trimethylsilyl)aminosulphenylbromid

Man tropft eine Lösung von 1,77 g (6,5 mmol) (Me₃Si)₂NSBr (Versuch 107) in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1,65 g (6,5 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether. Über Nacht läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen. Laut ¹H-NMR-Spektrum der braunen Gesamtlösung haben sich zu 85 % (Me₃Si)₃N₂-S-N(SiMe₃)₂ und zu 15 % (Me₃Si)₃N₂H gebildet.

Zur Abtrennung von LiBr (ziemlich gut löslich in Ether) wird Wasser zugesetzt und wie üblich ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ kondensiert man alle bis 50°C/HV flüchtigen Bestandteile ab ((Me₃Si)₃N₂H und Et₂O). Zurück bleibt ein weißer Feststoff. Rohausbeute: 1,3 g (3,0 mmol; 46 % d.Th.) (Me₃Si)₃N₂-S-N(SiMe₃)₂. Das Produkt wird zur Reinigung aus wenig Ether bei -78°C umkristallisiert.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminosulphenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin:

$$\begin{array}{c}
 \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{SiMe}_3 \\
 \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \text{N} - \text{N} \\
 \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{S-N(SiMe}_3)_2
 \end{array}$$
 farblose Kristalle; Fp. 83 - 84°C;

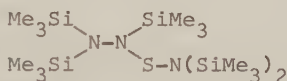
Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	40,94	10,31	9,55	7,29	440,04
gef.	40,83	10,32	9,58	6,87	439 (MS)
					421 (osm.)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	-14,5; -17,0; -20,3	2 : 2 : 1
Benzol	-17,6; -19,7; -22,0	2 : 2 : 1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
439	2,7	(M) ⁺
424	1,1	(M - Me) ⁺
279	3,2	((Me ₃ Si) ₃ N ₂ S) ⁺
247	> 100	((Me ₃ Si) ₃ N ₂) ⁺
232	4,8	(Me ₈ Si ₃ N ₂) ⁺
174	3,8	(Me ₃ SiN=NSiMe ₃) ⁺
159	2,2	(Me ₅ Si ₂ N ₂) ⁺
146	11,8	(Me ₆ Si ₂) ⁺
131	13,4	(Me ₅ Si ₂) ⁺
130	28,0	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
139	138,97	439 ⁺ - 192 → 247 ⁺	(Me ₃ Si) ₂ NS
122,6	122,61	439 ⁺ - 207 → 232 ⁺	(Me ₃ Si) ₂ NSMe
	122,57	247 ⁺ - 73 → 174 ⁺	Me ₃ Si
108	107,93	159 ⁺ - 28 → 131 ⁺	N ₂
102,5	102,35	247 ⁺ - 88 → 159 ⁺	Me ₄ Si
86,3	86,30	247 ⁺ - 101 → 146 ⁺	Me ₃ SiN ₂
69,4	69,48	247 ⁺ - 116 → 131 ⁺	Me ₃ SiN ₂ Me
21,7	21,57	247 ⁺ - 174 → 73 ⁺	Me ₃ SiN=NSiMe ₃

Anmerkung: Tropft man umgekehrt eine Lösung von LiTrSH zu einer Lösung von (Me₃Si)₂NSBr, dann erhält man laut ¹H-NMR-Spektrum zusätzlich (Me₃Si)₂NSSiMe₃, (Me₃Si)₂NSSN(SiMe₃)₂ (?) und Me₃SiBr.

Versuch 37: Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminosulfenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin

Im abgeschmolzenen NMR-Rohr wird eine etherische Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SN}(\text{SiMe}_3)_2$ auf 100°C erhitzt. Im ^1H -NMR-Spektrum treten zwei neue Me_3Si -Signale mit dem Flächenverhältnis 3 : 2 auf. Nach 4 1/2 Stunden ist die Substanz nahezu vollständig thermolysiert (Halbwertszeit für den Zerfall etwa 70 Minuten).

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether

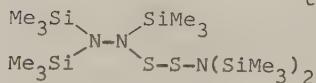
	Flächenverh.	Zuordnung
-11,8 Hz	3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$
-13,2 Hz	2	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$

Versuch 38: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Bis(trimethylsilyl)aminothiosulfenylchlorid

Man tropft eine dunkelrote Lösung von 0,96 g (3,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSCl}$ (Versuch 103) in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 0,94 g (3,7 mmol) LiTrSH in 15 ml Ether. Beim Erwärmen der leicht gelb gefärbten Reaktionsmischung über Nacht auf $+20^\circ\text{C}$ fällt LiCl aus. Laut ^1H -NMR-Spektrum verläuft die Reaktion nahezu quantitativ.

Nach dem Abfritten von LiCl werden die bis $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ flüchtigen Komponenten abkondensiert. Zurück bleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl. Ausbeute: 1,3 g (2,8 mmol; 74 % d.Th.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminothiosulfenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin:



leicht gelb gefärbtes Öl;

^1H -NMR-Spektren: Chem. Versch. gegen iTMS

Ether: -14,2 Hz, -15,9 Hz (Flächenverh. 2 : 3); Benzol: -18 Hz

Die Substanz wurde bisher nur für einen Orientierungsversuch mit Brom hergestellt (Versuch 98).

Versuch 39: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulphenylbromid

Eine orangefarbene Lösung von 1,44 g (4,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$ (Versuch 97) in 10 ml Ether tropft man zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1,0 g (4,0 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether. Bei etwa -40°C schlägt der Farbton der ursprünglich orangefarbenen Reaktionsmischung nach leicht gelbbraun um. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat sich neben $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (10 %) zu 90 % $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$ gebildet.

Zur Abtrennung des in Ether löslichen LiBr unterschichtet man mit 50 ml H_2O und schüttelt wie üblich aus. Man trocknet die gesammelten Etherfraktionen über MgSO_4 und kondensiert bis $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ den Ether und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ ab. Eine weiße, kristalline Substanz bleibt zurück, die zur Reinigung bei -78°C aus Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 1,4 g (2,7 mmol; 67 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$.

Charakterisierung von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinosulfan:

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	41,01	10,32	10,63
gef.	41,21	10,30	10,54

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 32.

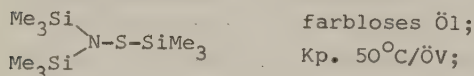
Versuch 40: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Bis(trimethylsilyl)aminosulphenylbromid

Eine rote Lösung von 6,4 g (23,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$ (Versuche 102 und 107) in 30 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 23,5 mmol BSD in 30 ml Ether getropft. Dabei entwickeln sich 21,6 mmol (91,9 %) Stickstoff (Bestimmung bei gesondertem Versuch am Gabelstück). Die blaue Reaktionslösung hellt sich im Laufe des Zutropfens auf. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum haben sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ und Me_3SiBr im Molverhältnis 1 : 1,1 gebildet.

Das Kondensat bis $+20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält 23,0 mmol (97,9 %) Me_3SiBr

und etwas überschüssiges BSD (blaue Farbe). Bei 50°C/ÖV siedet eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 4,3 g (16,2 mmol; 69 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$. Als Nebenprodukt (10 %) wird $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$ nachgewiesen (Versuch 105).

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin:



Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	40,70	10,25	5,27	12,07	265,64
gef.	41,19	10,19	5,39	12,13	265 (MS)

$^1\text{H-NMR-Spektren:}$

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-10,5 Hz; -16,5 Hz	2 : 1
Benzol	-13,3 Hz; -15,6 Hz	1 : 2

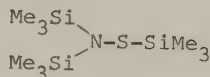
$^{14}\text{N-NMR-Spektrum:}$ Chem. Versch. gegen NaNO_3 (extern)
+329 ppm

IR-Spektrum: 930 cm^{-1} st ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$); 459 cm^{-1} st (ν_{SiS});
umfassende Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 25;

Thermolyse: Versuch 101

Massenspektrum (20 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
265	32,1	$(\text{M})^+$
250	16,5	$(\text{M} - \text{Me})^+$
218	2,0	$(\text{M} - \text{MeS})^+$
192	1	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NS})^+$
177	100	$(\text{Me}_5\text{Si}_2\text{NS})^+$
162	47,7	$(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{NS})^+$
135	1	$(\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SH}_2)^+$
132	1	$(\text{Me}_2\text{Si}_2\text{NS})^+$
130	8,3	$(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{N})^+$
119	1	$(\text{Me}_3\text{SiNS})^+$
73	83,5	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
235,8	235,85	$265^+ - 15 \rightarrow 250^+$	Me
148,2	148,27	$177^+ - 15 \rightarrow 162^+$	Me
118,2	118,22	$265^+ - 88 \rightarrow 177^+$	Me_4Si
112,6	112,50	$162^+ - 27 \rightarrow 135^+$	HCN
105	104,98	$250^+ - 88 \rightarrow 162^+$	Me_4Si
95,3	95,48	$177^+ - 47 \rightarrow 130^+$	MeS
32,9	32,90	$162^+ - 89 \rightarrow 73^+$	MeSiNS
21,3	21,32	$250^+ - 177 \rightarrow 73^+$	$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{NS}$
20,1	20,11	$265^+ - 192 \rightarrow 73^+$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NS}$

Versuch 41: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfenylbromid

Am Gabelstück gießt man eine gekühlte Lösung von 2,5 mmol BSD in 4 ml Ether in Portionen zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0,9 g (2,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$ (Versuch 97) in 10 ml Ether. Sofort entwickeln sich 2,2 mmol (88 %) Stickstoff. Das ^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs zeigt vier Me_3Si -Hauptsignale im Flächenverhältnis 1 : 2 : 1 : 1,2 (Molverhältnis $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$: Me_3SiBr = 1 : 1,2). Das Kondensat bis $+20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält 2,4 mmol (96 %) Me_3SiBr . Bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ siedet eine farblose Flüssigkeit (unter teilweiser Zersetzung): $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SSiMe}_3$.

Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin vgl. Versuch 31.

Versuch 42: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Bis(trimethylsilyl)aminothiosulfenylchlorid

Am Gabelstück wird eine rotbraune Lösung von 1,3 g (5,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-Cl}$ (Versuch 103) in 10 ml Ether portionsweise zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 5,0 mmol BSD in 8 ml

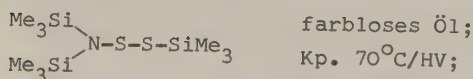
Ether gegeben. Unvermittelt setzt eine starke Gasentwicklung ein: 3,7 mmol (74 %) Stickstoff.

¹H-NMR-Spektrum der roten Gesamtlösung: Chem. Versch. iTMS
Flächenverh. Zuordnung

-15,1 Hz; -20,8 Hz	2 : 1	(Me ₃ Si) ₂ N-S-S-SiMe ₃
-15,7 Hz	1,6	(Me ₃ Si) ₂ N-S ₄ -N(SiMe ₃) ₂ ?
-22,3 Hz	1,5	Me ₃ SiCl

Das Kondensat bis 20°C/ÖV enthält 5,0 mmol (100 %) Me₃SiCl. Bei 70°C/HV geht bei einer Fiffidestillation ein farbloses Öl über ((Me₃Si)₂N-S-S-SiMe₃), das nur schwer weiter gereinigt werden kann (vgl. Analysen). Als Rückstand bleibt eine schwerflüchtige Substanz ((Me₃Si)₂N-S₄-N(SiMe₃)₂ ?), die bei 140°C/HV nur unter teilweiser Zersetzung (Schwefeleliminierung) destilliert werden kann (vgl.⁹⁶).

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)thiosulfenylamin:



Analysen:	% C	% H	% N
ber.	36,31	9,14	4,70
gef.	37,41	9,22	(5,72)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-15,1 Hz; -20,8 Hz	2 : 1
Benzol	-17,8 Hz; -18,3 Hz	1 : 2

Versuch 43: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Dimethylaminosulfenylchlorid

Man tropft eine Lösung von 0,84 g (7,5 mmol) Me₂NSCl in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 7,5 mmol BSD in 10 ml Ether. Im Laufe des Zutropfens entwickeln sich 7,4 mmol (98,7 %) Stickstoff (Bestimmung bei einem gesonderten

Versuch am Gabelstück). Im ^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs bei -60°C treten vier Me_3Si -Signale auf.

^1H -NMR-Spektrum: (Me_3Si -Bereich; chem. Versch. gegen iTMS)

	Flächenverh.	Zuordnung
0 Hz	0,5	$\text{Me}_2\text{N-SiMe}_3$
-15,5 Hz	1	$\text{Me}_2\text{N-S-SiMe}_3$
-18,6 Hz	0,6	$\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$?
-23,6 Hz	2,3	Me_3SiCl

Das Me_3Si -Signal bei -15,5 Hz verschwindet bei -30°C innerhalb von 30 Minuten unter gleichzeitigem Anwachsen des Me_3Si -Signals bei 0 Hz.

Das Kondensat bis $+20^\circ\text{C}/10$ Torr enthält 5,5 mmol (73,3 %) Me_3SiCl und 4,0 mmol (53,3 %) $\text{Me}_2\text{N-SiMe}_3$. Der Kondensationsrückstand wurde nicht näher untersucht (Produktgemisch).

Charakterisierung von Trimethylsilyl-dimethylamin:

^1H -NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen iTMS in Ether
0 Hz; -142 Hz; Flächenverh. 3 : 2.

Versuch 44: Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Schwefeldichlorid (Molverhältnis 2 : 1)

a) Umsetzung in Ether

Eine Lösung von 0,62 g (6,0 mmol) SCl_2 in 10 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 12,0 mmol BSD in 20 ml Ether getropft. Man beobachtet eine Stickstoffentwicklung. Die Lösung bleibt auch am Ende der Zugabe grün gefärbt.

^1H -NMR-Spektrum bei -30°C (chem. Versch. gegen iTMS, Et_2O):

	Flächenverh.	Zuordnung
-11,6 Hz	1	$\text{Me}_3\text{SiN=NSiMe}_3$ (Überschuß)
-18,5 Hz	0,25	$\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$
-23,1 Hz	0,95	Me_3SiCl

Die Reaktionslösung ist trüb (Schwefel).

b) Umsetzung in Methylenchlorid

Man tropft eine Lösung von 0,31 g (3,0 mmol) SCl_2 in 10 ml CH_2Cl_2 zu einer Lösung von 6,0 mmol BSD in 10 ml CH_2Cl_2 . Unter Stickstoffentwicklung kommt es zu einer nahezu vollständigen Entfärbung der grünen Reaktionslösung, deren ^1H -NMR-Spektrum zwei Me_3Si -Signale aufweist:

^1H -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen iTMS in CH_2Cl_2

	Flächenverh.	Zuordnung
-19,6 Hz	1	$\text{Me}_3\text{SiSiSiMe}_3$
-24,2 Hz	1,7	Me_3SiCl

Nach dem Abkondensieren bei $+30^\circ\text{C}/\text{HV}$ bleibt ein gelber Feststoff zurück (Schwefel).

Versuch 45: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Bromcyan

Eine Lösung von 2,1 g (19,8 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{N}$ in 15 ml Ether wird zu einem auf -78°C gekühlten Gemisch von 5,0 g (19,8 mmol) LiTrSH in 15 ml Ether getropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung grün (BSD!).

^1H -NMR-Spektrum des grünen Gesamtgemischs (iTMS; Et_2O):

	Flächenverh.	Zuordnung
- 5,7 Hz	1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
-12,2 Hz	2	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$
-20,1 Hz	1	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$

Die bis $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ flüchtigen Komponenten werden umkondensiert (Et_2O , Me_3SiCN , BSD und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$). Die quantitative Bestimmung von BSD im Gemisch ergibt 7,9 mmol (40 % d.Th.). 19,8 mmol LiBr bleiben als wasserlöslicher Rückstand. Die zu etwa 75 % unter BSD-Bildung ablaufende Umsetzung kann für eine präparative Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-diimin nicht genutzt werden, da Me_3SiCN und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ kaum abgetrennt werden können.

Versuch 46: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Bromcyan

Am Gabelstück wird bei -78°C eine Lösung von 1,37 g (12,9 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{N}$ in 10 ml Ether zu einer Lösung von 12,9 mmol BSD in 15 ml Ether gegeben. Ab etwa -50°C entwickeln sich 6,5 mmol (50,4 %) Stickstoff. Das ^1H -NMR-Spektrum besteht aus mehreren Me_3Si -Signalen, wobei die größten Signale Me_3SiBr und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ zuzuordnen sind. Das Kondensat bei $+20^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ enthält 7,5 mmol (58,1 %) Me_3SiBr und 4,5 mmol (34,9 %) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$. Der Kondensationsrückstand besteht aus vielen Substanzen und wird nicht näher untersucht.

Versuch 47: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Methylethylketon

Eine Lösung von 1,0 g (14,2 mmol) Methylethylketon in 10 ml Ether wird zu einer Suspension von 3,6 g (14,2 mmol) LiTrSH in 30 ml Ether getropft. Beim schnellen Zutropfen ist die Reaktion leicht exotherm. Das ^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs zeigt ein einziges neues Me_3Si -Signal ($-5,7$ Hz, chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether), das $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ anzeigt.

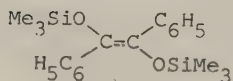
Die Umsetzung wurde nicht näher untersucht, da die erhoffte Hydrazonbildung ausblieb.

Versuch 48: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Benzil

Am Gabelstück gibt man eine gekühlte Lösung von 2,52 g (12,0 mmol) Benzil in 30 ml Ether in Portionen zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 12,0 mmol BSD in 15 ml Ether. Sofort setzt eine heftige Gasentwicklung ein: 11,3 mmol (94 %) Stickstoff. Laut ^1H -NMR-Spektrum des gelben Gesamtgemischs

ist quantitativ ein neues Produkt entstanden. Nach dem Abkondensieren des Ethers bleibt ein fester Rückstand, der zur vollständigen Reinigung bei 100°C/HV sublimiert und aus Et₂O bei -78°C umkristallisiert wird. Ausbeute: 3,5 g (9,8 mmol; 82 % d.Th.) trans-Diphenyl-bis(trimethylsiloxy)ethylen.

Charakterisierung von trans-Diphenyl-bis(trimethylsiloxy)-ethylen:



farblose Kristalle;
Sbp. 100°C/HV (Lit. 160°C/8 Torr²⁰⁾);
Fp. 108 - 109°C (Lit. 108 - 110°C²⁰⁾);

Analysen:	% C	% H
ber.	67,36	7,91
gef.	66,42	7,77

¹H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
Ether: +13,0 Hz, -450 Hz (M) (Flächenverh. 18 : 10);
Benzol: +7,3 Hz;

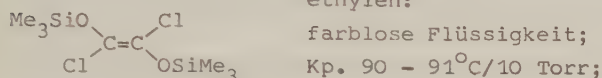
IR-Spektrum: 1150 cm⁻¹ sst (ν_{SiO});

Anmerkung: Im Gegensatz zu der hier erläuterten Synthese, wird bei den in der Literatur beschriebenen Darstellungen ein cis-trans-Isomeren-Gemisch erhalten, aus dem durch Kristallisation das trans-Isomere isoliert werden kann²⁰⁾.

Versuch 49: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Oxalylchlorid

Am Gabelstück gibt man vorsichtig eine Lösung von 2,16 g (17,0 mmol) Oxalylchlorid in 20 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 17,0 mmol BSD in 20 ml Ether. Dabei entwickeln sich 16,5 mmol (97,2 %) Stickstoff.
Das Etherkondensat bis +20°C/10 Torr enthält etwas Me₃SiCl. Bei 90 - 91°C/10 Torr siedet eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 3,6 g (13,2 mmol; 78 % d.Th.) Cl(Me₃SiO)C=C(OSiMe₃)Cl, trans-Dichlor-bis(trimethylsiloxy)ethylen.

Charakterisierung von trans-Dichlor-bis(trimethylsiloxy)-
ethylen:



Analysen:	% C	% H
ber.	35,16	6,64
gef.	35,98	6,57

¹H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
Ether: -16,4 Hz; Benzol: -11,0 Hz;

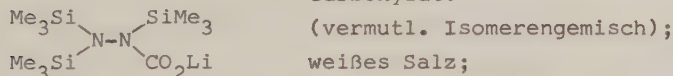
IR-Spektrum: keine $\nu_{\text{C}=\text{C}}$;

Versuch 50: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Kohlendioxid

Man leitet eine Stunde lang einen langsamen Strom von CO₂,
das über P₂O₅ vorgetrocknet wurde, durch eine Suspension von
8,3 g (32,7 mmol) LiTrSH in 70 ml Ether. LiTrSH löst sich zu-
zusehends auf.

Nach dem Abziehen des Ethers bleibt ein schaumartig aufgebla-
sener, weißer Feststoff zurück ((Me₃Si)₃N₂CO₂Li), der sich
in aprotischen Lösungsmitteln sehr gut löst und bisher nicht
umkristallisiert werden konnte. Ausbeute: 9,5 g (97 % d.Th.).

Charakterisierung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazin-
carboxylat:



Analysen:	% C	% H	% N
ber.	40,23	9,12	9,38
gef.	37,14	8,19	9,27

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	- 9,2 Hz; -15,3 Hz; -16,9 Hz	4 : 1 : 1,1

IR-Spektrum: 1700 cm⁻¹ st; 1653 cm⁻¹ st; 1604 cm⁻¹ st breit;

Versuch 51: Thermolyse von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazincarboxylat

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{Li}$ wird am ziehenden HV auf 160°C erhitzt. In das vorgeschaltete Kondensationsgefäß destilliert eine farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR-Spektrum des Destillats (chem. Versch., Hz, iTMS, Et_2O):

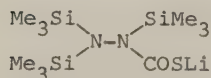
	Flächenverh.	Zuordnung
- 3,7	7,4	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$
- 9,2; -16,8; -17,3	2 : 1 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$

Der Thermolyserückstand löst sich mit tiefroter Farbe in Et_2O und gibt im ^1H -NMR-Spektrum ein breites, undefiniertes Me_3Si -Signal (-11,5 Hz in Et_2O , $h_{1/2}$ 5 Hz).

Versuch 52: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Carbonylsulfid

In einem Kolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler legt man eine Suspension von 15,9 g (62,7 mmol) LiTrSH in 100 ml Et_2O vor. Unter Rühren werden 3,76 g (62,7 mmol) COS aus einer Glasampulle eingeleitet. LiTrSH löst sich mit der Zeit auf. Die Lösung färbt sich gelb. Das in Ether und Benzol sehr gut lösliche Salz wird am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 19 g (60,5 mmol; 96,5 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSLi}$.

Charakterisierung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazin-thiocarboxylat:



(vermutl. Isomerengemisch);
weißes Salz;

Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	38,18	8,65	8,90	10,19
gef.	36,59	8,33	8,93	9,61

^1H -NMR-Spektren: Chem. Verschiebung gegen iTMS (Hz)

Ether: -7,2; -14,3; -15,6; -26,6 (Flächenverh. 2 : 2 : 1 : 1);
Benzol: -25 (sehr breit).

Versuch 53: Thermolyse von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazinthiocarboxylat

5,9 g (18,8 mmol) fest verbackenes $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSLi}$ werden am ziehenden HV 3 Stunden auf 170°C erhitzt. In das vorgeschaltete Kondensationsgefäß destilliert eine gelbe Flüssigkeit, die - laut ^1H -NMR-Spektrum - aus 6,6 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, 4,6 mmol $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, 5,1 mmol (27 % d.Th.)

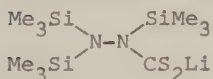
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ und 2,5 mmol $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ besteht. Wegen der ungünstigen Produktzusammensetzung wird auf eine Isolierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat verzichtet.

Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ vgl. Versuch 55.

Versuch 54: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Schwefelkohlenstoff

Man tropft 10 ml (165,9 mmol; Überschuß) CS_2 zu einer Suspension von 27,2 g (107,1 mmol) LiTrSH in 150 ml Ether. Bei schnellem Zutropfen kocht der Ether unter Rückfluß, solange noch LiTrSH im Reaktionsgemisch vorliegt. LiTrSH löst sich vollständig auf. Aus der Reaktionslösung wird nach dem Abkondensieren des Ethers ein leicht orangefarbener Feststoff gewonnen, der zur Reinigung aus wenig Pentan umgefällt werden kann. Ausbeute: 10,2 g (95 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}$.

Charakterisierung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazindithiocarboxylat:



leicht orangefarbenes Salz;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	36,32	8,23	8,47
gef.	36,73	8,40	8,50

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-14,7 Hz; -31,7 Hz	2 : 1
Benzol	-26,2 Hz; -43,4 Hz	2 : 1

Versuch 55: Thermolyse von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazindithiocarboxylat

19,8 g (60,0 mmol) fest zusammengebackenes (nicht pulveriges) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}$ werden am ziehenden HV 6 Stunden bei 125°C thermolysiert. In der gekühlten Vorlage sammelt sich eine gelbe Flüssigkeit an.

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $30^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 19,2 mmol $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ und 7,8 mmol $\text{Me}_3\text{SiN}\equiv\text{C}=\text{NSiMe}_3$. Bei $52 - 53^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ siedet eine gelbe Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 6,8 g (31,2 mmol; 52 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Der Thermolyserückstand ist ein graubrauner Feststoff (Li_2S , Schwefel), der nicht genauer untersucht wurde.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat:

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$
 gelbe Flüssigkeit;
 Kp. $52 - 53^\circ\text{C}/\text{ÖV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	38,48	8,30	12,82	14,68	218,47
gef.	38,64	8,03	12,87	14,46	218 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 $-15,2$ Hz (Ether); $-0,5$ Hz (Benzol)

^{14}N -NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen NaNO_3 (extern)
 $+262$ ppm (beide Signale überlagern sich)

IR-Spektrum: 2065 cm^{-1} sst breit ($\nu_{\text{as N}=\text{C}=\text{S}}$);
 1102 cm^{-1} sst breit ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$);
 911 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$);

umfassendere Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 22;

Raman-Spektrum: 2192 cm^{-1} m breit (vgl. Kap. 2.3.3.3.)
 2084 cm^{-1} st breit ($\nu_{\text{as N}=\text{C}=\text{S}}$)

Thermolyse in Reinsubstanz und in Lösung
 vgl. Versuch 133

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	
218	66,1	(M) ⁺	
203	7,4	(M - Me) ⁺	
186	1	(M - S) ⁺	
173	3,3	(Me ₃ Si ₂ N ₂ CS) ⁺	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$
171	10,3	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺	
116	12,8	(Me ₂ SiNCS) ⁺	
113	9,4	(Me ₃ SiN ₂ C) ⁺	
86	55,6	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺	
75	19,2	(MeSiS) ⁺	
73	100	(Me ₃ Si) ⁺	

Metastabile peaks:

m	gef.	m	ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
189		189,03		218 ⁺ - 15 → 203 ⁺	Me
63		62,90		203 ⁺ - 90 → 113 ⁺	Me ₂ SiS
36,5		36,43		203 ⁺ - 117 → 86 ⁺	Me ₂ HSiN=C=S
24,4		24,44		218 ⁺ - 145 → 73 ⁺	Me ₃ SiN ₂ CS

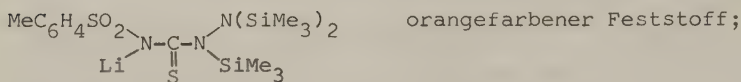
Versuch 56: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit p-Toluolsulfonylisothiocyanat

Eine Lösung von 4,7 g (22,0 mmol) p-MeC₆H₄SO₂N=C=S in 20 ml Ether wird bei +20°C zu einer Suspension von 5,6 g (22 mmol) LiTrSH in 50 ml Ether getropft. Die Reaktion ist schwach exotherm. Aus der Reaktionslösung fällt über Nacht ein orange-farbener Feststoff aus, der abgefrittet wird. Ausbeute: 4,3 g (9,2 mmol; 42 % d.Th.). Der Feststoff kann nicht umkristallisiert werden (vgl. mangelhafte Analysen).

(Das Filtrat enthält 2,8 mmol (Me₃Si)₃N₂H. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile bis +50°C/HV bleibt ein Feststoff zurück (3,8 g), der bei der Thermolyse bei 150°C/HV nur (Me₃Si)₃N₂H ergibt.)

Bei dem abgefritteten Feststoff dürfte es sich um das Addukt p-MeC₆H₄SO₂N=C=S·LiTrSH handeln (vgl. Thermolyse Versuch 57).

Charakterisierung von N-Lithium-N-p-toluolsulfonyl-N',N'',N'''-
tris(trimethylsilyl)thiosemicarbazid



Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	43,65	7,33	8,98	13,71
gef.	43,01	7,01	(8,04)	(16,25)

¹H-NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen iTMS in Ether

Me₃Si-Hauptsignale: -0,3 Hz; -5,5 Hz; -10,9 Hz; -12,3 Hz;
-27,2 Hz;

Der eigentliche Nachweis für das Vorliegen des beschriebenen Salzes wird durch dessen Thermolyse erbracht (Versuch 57).

Versuch 57: Thermolyse von N-Lithium-N-p-toluolsulfonyl-
-N',N'',N'''-tris(trimethylsilyl)thiosemicarbazid

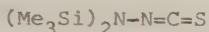
1,6 g (3,4 mmol) des Addukts p-MeC₆H₄SO₂N=C=S·LiTrSH werden am ziehenden HV 2 Stunden auf 160°C erhitzt. In der gekühlten Vorlage sammelt sich eine gelbe Flüssigkeit, die - laut ¹H-NMR-Spektrum - aus 1,0 mmol (Me₃Si)₂N=N=C=S, 0,3 mmol Me₃SiN=C=NSiMe₃ und 0,2 mmol (Me₃Si)₃N₂H besteht. Bei der fraktionierenden Destillation siedet bei 50°C/ÖV eine gelbe Flüssigkeit, aus der durch Umkristallisieren aus Ether bei -78°C (Me₃Si)₂N=N=C=S isoliert werden kann (kleine Verunreinigung: (Me₃Si)₃N₂H).

Der stark aufgeblasene, braune Thermolyserückstand, der im ¹H-NMR-Spektrum in etherischer Lösung ein breites Me₃Si-Signal bei +6,8 Hz (chem. Versch. gegen iTMS) zeigt, wird zur Charakterisierung mit einer Lösung von 0,44 ml (3,4 mmol) Me₃SiCl in 30 ml Ether zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Laut ¹H-NMR-Spektrum haben sich 1,3 mmol p-MeC₆H₄SO₂N(SiMe₃)₂ gebildet. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Feststoffe (u.a. LiCl) werden Ether und überschüssiges Me₃SiCl abkondensiert. Bei 120°C/ÖV siedet eine

farblose Flüssigkeit, die im Fiffi erstarrt und zur Reinigung aus Ether bei -78°C umkristallisiert wird ($p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

Charakterisierung der beiden isolierten Verbindungen:

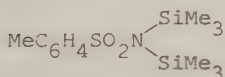
a) Eis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat



Analysen:	% C	% H	% N
ber.	38,48	8,30	12,82
gef.	39,71	8,03	12,35

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 55.

b) Bis(trimethylsilyl)-p-toluolsulfonylamin



farblose Kristalle;
Fp. $68 - 70^{\circ}\text{C}$
Kp. $120^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ ($123^{\circ}\text{C}/0,45 \text{ Torr}^{184}$)

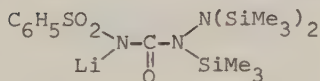
Analysen:	% C	% H	% N
ber.	49,48	7,98	4,44
gef.	46,72	7,74	4,32

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS (Me_3Si)
 $-18,4 \text{ Hz}$ (Ether); $-17,8 \text{ Hz}$ (Benzol).

Versuch 58: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Benzolsulfonylisocyanat

Eine Lösung von 3,5 g (19,1 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ in 25 ml Et_2O wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 4,85 g (19,1 mmol) LiTrSH in 35 ml Ether getropft. Beim Erwärmen auf $+20^{\circ}\text{C}$ entsteht eine gelbe Lösung. Nach dem Abkondensieren des Ethers bleibt ein weißes Salz zurück. Ausbeute: 7,9 g (18,0 mmol; 94 % d.Th.) $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O} \cdot \text{LiTrSH}$.

Charakterisierung von N-Lithium-N-benzolsulfonyl-N',N'',N'''-tris(trimethylsilyl)semicarbazid:



(vermutl. Isomergemisch);
weißes Salz;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	43,91	7,37	9,60
gef.	43,66	7,45	9,53

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether
 Vielzahl an Me_3Si -Signalen: - 1,0 Hz; - 5,9 Hz; - 9,5 Hz;
 -11,3 Hz; -15,2 Hz; -17,9 Hz;

Versuch 59: Thermolyse von N-Lithium-N-benzalsulfonyl-
 -N',N'',N'''-tris(trimethylsilyl)semicarbazid

Man erhitzt das Addukt $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O} \cdot \text{LiTrSH}$ 3 Stunden am ziehenden HV auf 180°C . In das vorgeschaltete Kondensationsgefäß geht wenig $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ über.

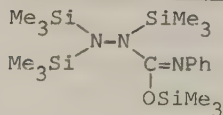
Erhitzt man $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O} \cdot \text{LiTrSH}$ am ziehenden HV mit der Bunsenflamme, dann kann man in der gekühlten Vorlage vor allem $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und wenig $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ nachweisen.

Versuch 60: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
 mit Phenylisocyanat und Trimethylchlorsilan

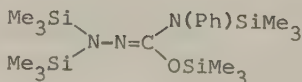
Man tropft eine Lösung von 2,2 g (18,5 mmol) $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ in 15 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Mischung von 4,7 g (18,5 mmol) LiTrSH , 2,0 g (18,5 mmol) Me_3SiCl und 40 ml Et_2O . Beim Erwärmen des Reaktionsgemischs über Nacht auf $+20^\circ\text{C}$ fällt LiCl aus.

Nach dem Abfiltrieren des LiCl werden die flüchtigen Komponenten bis $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ abgezogen. Das Kondensat enthält 2,8 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und 2,8 mmol Me_3SiCl . Der Rückstand wird bei -78°C aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 6,5 g (14,8 mmol, 80 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_3\text{COPh}$.

Charakterisierung von



bzw.



farbloses
Öl;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	51,88	9,39	9,55
gef.	49,89	9,29	9,54

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	+4,5; -10,3; -14,6; -420 (M)	9 : 18 : 9 : 5
Benzol	+4,0; (-18,3; -19,3);	9 : 27

IR-Spektrum: 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$);

Anmerkung: Aufgrund der gesammelten Daten kann nicht entschieden werden, welches der beiden angegebenen Isomeren vorliegt.

Versuch 61: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Kohlendioxid

Man leitet einen langsamen Strom von CO_2 -Gas, das über P_2O_5 vorgetrocknet wurde, durch eine Suspension von 6,1 g (32,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ in 80 ml Ether. Die Reaktion ist leicht exotherm. Nach dem Abkondensieren des Ethers bleibt ein weißes Salz zurück, das schwerlöslich ist. Ausbeute: 7,0 g (30,2 mmol; 93 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CO}_2\text{Li}_2$.

Charakterisierung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazin-carboxylat:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CO}_2\text{Li}_2$ weißes Salz;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	36,20	7,81	12,06
gef.	34,74	5,95	9,74

Die erhaltenen Analysenwerte sind sehr unbefriedigend. Als "Nachweisreaktion" wird das Salz mit 2 Moläquivalenten Me_3SiCl umgesetzt unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ und 2 LiCl (Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ ²²).

IR-Spektrum: 1662 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C=O}}$); 1595 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C=N}}$);
vermutlich Isomerengemisch.

Versuch 62: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Carbonylsulfid

In einem Kolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler wird eine Suspension von 10,2 g (54,3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ in 100 ml Ether vorgelegt. Aus einer Glasampulle leitet man 3,26 g (54,3 mmol) COS ein. Die Reaktion ist leicht exotherm. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man ein weißes Salz. Ausbeute: 12,9 g (52,0 mmol; 96 % d.Th.).

Charakterisierung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazin-thiocarboxylat:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{COSLi}_2$ weißes Salz;

Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	33,85	7,31	11,28	12,91
gef.	33,50	7,34	9,14	11,06

Wegen der schlechten Analysendaten wird eine eindeutige Identifizierung des Salzes erst durch Umsetzung mit zwei Mol-äquivalenten Me_3SiCl erbracht (Versuch 64).

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether
Vielzahl an Me_3Si -Signalen: - 5,0 Hz; - 6,2 Hz; - 8,9 Hz;
-11,2 Hz; -14,4 Hz; -18,4 Hz;

Thermolyse: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{COSLi}_2$ wird am ziehenden HV auf 190°C erhitzt. In das vorgeschaltete, gekühlte Gefäß kondensiert eine Flüssigkeit, die - laut ^1H -NMR-Spektrum - aus einem Gemisch von $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (45 %), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (18 %), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ (27 %) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (9 %) besteht. Der Thermolyserückstand bläht sich stark auf und wird schmutzig braun.

Versuch 63: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Schwefelkohlenstoff

Man tropft eine Lösung von 1,0 ml (16,6 mmol; Überschuß) CS_2 in 10 ml Ether zu einer Suspension von 2,2 g (11,8 mmol)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ in 50 ml Ether. Die Reaktion ist exotherm. Nach dem Abkondensieren am ÖV bleibt ein leicht gelb gefärbter Feststoff zurück. Ausbeute: 3,0 g (11,4 mmol; 97 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}_2$.

Charakterisierung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarboxylat:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}_2$ leicht gelb gefärbtes Salz;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	31,80	6,86	10,59
gef.	30,67	6,75	10,34

Versuch 64: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazinthiocarboxylat mit Trimethylchlorsilan (Molverhältnis 1 : 2)

Man tropft eine Lösung von 1,5 g (13,8 mmol) Me_3SiCl in 10 ml Ether zu einer Lösung von 1,7 g (6,9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{COSLi}_2$ (Versuch 62) in 15 ml Ether. LiCl scheidet sich ab. Laut ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung ist quantitativ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ entstanden. Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-thiocarbonsäure-trimethylsilylester vgl. Versuch 89.

Versuch 65: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazindithiocarboxylat mit Trimethylchlorsilan (Molverhältnis 1 : 2)

Eine Lösung von 6 ml (46,9 mmol; Überschuß) Me_3SiCl in 20 ml Ether wird zu einem Gemisch von 5,1 g (19,3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}_2$ (Versuch 63) und 30 ml Ether getropft. LiCl fällt aus. Laut ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung entsteht nahezu quantitativ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3$. Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarbonsäure-trimethylsilylester vgl. Versuch 91.

Versuch 66: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Carbonylsulfid

Zu einer Lösung von 14,6 mmol BSD in 20 ml Ether, die in einem Bombenrohr vorgelegt wird, kondensiert man 0,88 g (14,6 mmol; Überschuß) Carbonylsulfid. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohrs läßt man das Reaktionsgemisch unter kräftigem Schütteln auf +20°C kommen, wobei die blaue Farbe von BSD innerhalb von etwa 5 Minuten verschwindet. 5,9 mmol (40,4 %) Gas werden getöplert.

Das Etherkondensat bis 50°C/HV enthält überschüssiges COS (Vorsicht!), wenig $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$. Bei 92°C/HV destilliert ein farbloses Öl. Ausbeute: 1,9 g (5,0 mmol; 68 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ (leicht verunreinigt durch Thermolyseprodukte von BSD).

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-thiocarbonsäure-trimethylsilylester Vers. 89.

Versuch 67: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Schwefelkohlenstoff

Am Gabelstück gibt man bei -78°C eine Lösung von 33,0 mmol BSD in 50 ml Ether zu einer Lösung von 2,5 g (33,0 mmol) CS_2 in 20 ml Ether. Beim langsamen Auftauen der blaugrünen Reaktionslösung entweicht ab -40°C Stickstoff: 9,6 mmol (29,1 %). Bei +20°C ist das Reaktionsgemisch leicht gelb gefärbt.

¹H-NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen iTMS in Ether (Hz)

	Flächenverh.	Zuordnung
-18,0	1	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$
-19,7	7,5	$\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$
-10,5; -16,5	2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$
-19,0	1,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$
-37,8	3,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{C}=\text{S}$
-16,7; -29,8; -30,6	2,2 : 1,1 : 1,1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3$

Ausbeuten vgl. Anmerkung 1.

Das Kondensat bis $+20^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ setzt sich aus Ether, überschüssigem CS_2 , $\text{Me}_3\text{SiSiSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$ zusammen. Durch Destillation an der Drehbandkolonne wird das etwas leichter flüchtige $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$ angereichert. Ein Vergleich des IR-Spektrums mit einer authentischen Probe sichert die Zuordnung¹⁶⁸⁾.

Nun destilliert man am HV bis zu einer Badtemperatur von 50°C . Das orangefarbene Destillat besteht im wesentlichen aus zwei Substanzen, die nach sorgfältigen Destillationen im Gemisch rein erhalten werden können ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$). Die Trennung der beiden Verbindungen wird nach vielen vergeblichen, destillativen Versuchen und nach Thermolyseuntersuchungen durch präparative Gaschromatographie versucht (Versuch 68). Auf der präparativen Säule zersetzt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ vollständig zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und Schwefel. Es gelingt aber, eine ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch reine Substanz von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ zu sammeln. Das Massenspektrum der GC-Probe zeigt allein Intensitätsunterschiede beim Vergleich mit einer Probe aus der Totalsynthese.

Aus dem Rückstand der Destillation bis $50^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ sublimieren bei $65^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ farblose Kristalle, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether bei -78°C gereinigt werden (1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazolinthion).

Der Rückstand der Sublimation wird mit Ether versetzt. Bei -78°C kristallisieren farblose Kristalle aus (Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarbonsäure-trimethylsilylester).

Das ^1H -NMR-Spektrum der Mutterlauge besteht aus einer Anhäufung von Me_3Si -Signalen.

Charakterisierung der einzelnen Produkte:

a) Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ vgl. Versuch 40;

b) Bis(trimethylsilyl)amino-thiocyanat

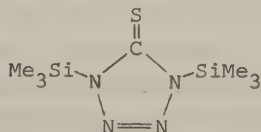
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ vgl. Versuch 106;

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS

Ether: $-19,0$ Hz; Benzol: $-7,5$ Hz;

IR-Spektrum: 2138 cm^{-1} st scharf ($\nu_{\text{as}}\text{ S}-\text{C}\equiv\text{N}$);

- c) Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarbonsäure-trimethylsilylester vgl. Versuch 91;
farblose Kristalle; Fp. 61 - 63°C;
- d) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazolinthion



farblose Kristalle (nadelförmig);
Fp. 73 - 76°C;
Sbp. 65°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	34,11	7,36	22,73	246,48
gef.	33,34	6,98	22,60	246 (MS)

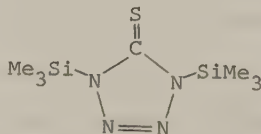
¹H-NMR-Spektren: Chem. Verschiebung gegen iTMS
-37,8 Hz (Ether); -29,5 Hz (Benzol);

IR-Spektrum: 1305 cm⁻¹ sst; 1071 cm⁻¹ m scharf;
1053 cm⁻¹ s; 988 cm⁻¹ m
(Skelettschwingungen, vgl. auch ^{185,186});

PE-Spektrum: 1. vertikale Ionisierungsenergie 8,02 eV¹⁸⁷;

Massenspektrum (20 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
246	49,4	(M) ⁺
231	13,2	(M - Me) ⁺
218	1	(M - N ₂) ⁺
186	1	((Me ₃ Si) ₂ NNC) ⁺
173	1,4	(Me ₃ SiN ₄ CS) ⁺
171	6,3	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺
157	1,7	(Me ₃ (CH ₂) ₂ Si ₂ N ₂) ⁺
131	24,1	(Me ₃ SiNCS) ⁺
116	56,3	(Me ₂ SiNCS) ⁺
100	21,3	(Me ₂ Si ₂ N) ⁺
99	1	(Me ₃ SiNC) ⁺
88	1	(H ₂ SiNCS) ⁺
86	3,5	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺
84	1	(Me ₂ SiNC) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
217,0	216,91	$246^+ - 15 \rightarrow 231^+$	Me
193,5	193,19	$246^+ - 28 \rightarrow 218^+$	N ₂
121,4	121,42	$203^+ - 46 \rightarrow 157^+$	H ₂ CS
102,8	102,72	$131^+ - 15 \rightarrow 116^+$	Me
66,8	66,76	$116^+ - 28 \rightarrow 88^+$	H ₂ C=CH ₂
52,7	52,69	$186^+ - 87 \rightarrow 99^+$	Me ₃ SiN
36,5	36,43	$203^+ - 117 \rightarrow 86^+$	Me ₂ HSiNCS
31,1	31,16	$171^+ - 98 \rightarrow 73^+$	Me ₂ SiN ₂ C
24,4	24,44	$218^+ - 145 \rightarrow 73^+$	Me ₃ SiN ₂ CS
23,0	23,07	$231^+ - 158 \rightarrow 73^+$	Me ₂ SiN ₄ CS
21,6	21,66	$246^+ - 173 \rightarrow 73^+$	Me ₃ SiN ₄ CS

Anmerkungen zur Umsetzung von BSD mit CS₂:

1. Zur Ausbeuteabschätzung werden die einzelnen Me₃Si-Signalf lächen ausgemessen. Bei der Annahme etwa 90 %iger Flä- chen- und damit Produkterfassung ergibt sich der Prozent- satz für die jeweilige Substanz aus dem Quotienten (Summe der Flächen der an dem jeweiligen Reaktionsweg be- teiligten Substanzen) : Gesamtfläche. Dabei ergeben sich als Mittelwerte von 5 Versuchen: 23 % (Me₃Si)₂NSSiMe₃; 14 % (Me₃Si)₂N-S-C≡N; 26 % (Me₃Si)₃N₂CS₂SiMe₃; 27 % (Me₃Si)₂N₄CS; (N₂ gef. 34 %; N₂ ber. 31,5 %).

2. Ob der Ansatz BSD : CS₂ im Verhältnis 2 : 1, 1 : 1 oder 1 : 2 angesetzt wird, führt bei gleicher Reaktionsführung zu Produktverteilungen, die innerhalb der beobachteten Streuung liegen.

Eine geringere Ausbeute an (Me₃Si)₂N-S-C≡N wird erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch im Kühldewar langsam auf +20°C kommen läßt, wenn man die Reaktion bei +80°C im Bombenrohr durchführt, oder wenn man die Reaktion mit CS₂ als Lösungsmittel ausführt. In letzterem Fall wird auch weniger (Me₃Si)₃N₂CS₂SiMe₃ gefunden. Die Umsetzung in CS₂ als Lösungsmittel empfiehlt sich für die Isolierung von Bis(trimethylsilyl)tetrazolinthion.

Versuch 68: Gaschromatographische Trennung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin und Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat

Zur Zeit dieser gaschromatographischen Untersuchungen war lediglich eine unabhängige Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ bekannt (Versuch 74).

Die analytischen Voruntersuchungen wurden mit der Säule "Phenylsilikonöl DC 550" gemacht. Beide Substanzen werden mit unterschiedlichen Retentionszeiten registriert. Durch Einspritzen einer unabhängig synthetisierten Probe von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ (Versuch 74) können die einzelnen peaks zugeordnet werden. Ein kleiner peak, der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ anzeigt, weist auf teilweise Zersetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ auf der Säule hin.

Als präparative Säule wurde "Apiezon M; $3 \times 0,9 \text{ m}$; $\varnothing 8 \text{ mm}$ " verwendet. Bei den Probeeinspritzungen bei verschiedenen Temperaturen (170°C ; 190°C) fällt auf, daß sich Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin auf dem Weg durch die Säule vollständig in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und Schwefel zersetzt.

Retentionszeiten bei verschiedenen Temperaturen:

Fraktion	170°C	190°C
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	7 min 37 sec	5 min 40 sec
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$	17 min	11 min 17 sec

Nach 10 Einspritzungen mit je $10 \mu\text{l}$ Substanzgemisch (Mengenverhältnis $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ 1 : 1) werden die gekühlten Vorlagen ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Beide Falleninhalte ergeben saubere ^1H -NMR-Spektren:

Fraktion	Zuordnung	Chem. Versch. gegen iTMS
1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	Et_2O : $-12,0 \text{ Hz}$; C_6H_6 : $-13,5 \text{ Hz}$
2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SCN}$	Et_2O : $-19,0 \text{ Hz}$; C_6H_6 : $-7,6 \text{ Hz}$

Das IR-Spektrum der Fraktion 2 ist mit einer Probe von Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat von der später geglückten unabhängigen Synthese identisch (Versuch 106).

Für eine Analyse ist die GC-Probe ungeeignet, da sich bereits beim Sammeln der Einzelfractionen an den beiden Fallenrändern ein gelb gefärbter Feststoff (Schwefel) absetzt. Aus der mit Ether aufgenommenen, gesammelten Fraktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ scheidet sich beim Stehen Schwefel ab.

Versuch 69: Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-
tetrazolinthion

Eine Etherlösung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazolinthion wird im abgeschmolzenen NMR-Rohr 4 Tage auf 140°C erhitzt. Die Lösung wird dabei gelbstichig. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein neues Me_3Si -Signal.

Beim Öffnen des NMR-Rohres fällt auf, daß es unter Druck stand (Stickstoffentwicklung). Das Kondensat bis $+30^\circ\text{C}/\text{HV}$ enthält das Thermolyseprodukt $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$. Als Rückstand bleibt Schwefel.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid:

^1H -NMR-Spektrum: $-8,0$ Hz (chem. Versch. gegen $i\text{TMS}$ in Et_2O);

IR-Spektrum: 2190 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{C}=\text{N}$);

Vergleich mit authentischer Probe z.B. 120).

Versuch 70: Photolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-
tetrazolinthion

Eine Etherlösung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazolinthion wird in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 5 Stunden mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Im ^1H -NMR-Spektrum entsteht ein neues Me_3Si -Signal.

Beim Öffnen des Rohres bemerkt man, daß es unter Druck stand (Stickstoffentwicklung). Das Kondensat bis $+30^\circ\text{C}/\text{HV}$ enthält Bis(trimethylsilyl)carbodiimid. Zurück bleibt als gelber Feststoff Schwefel.

Charakterisierung von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$: vgl. Versuch 69.

Versuch 71: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Schwefeldioxid und Trimethylchlorsilan

In einem Kolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler legt man eine auf -78°C gekühlte Suspension von 4,8 g (18,9 mmol) LiTrSH , 2,05 g (18,9 mmol) Me_3SiCl und 50 ml Ether vor. Dazu werden aus einer Glasampulle 1,2 g (18,9 mmol) SO_2 kondensiert. Beim langsamen Auftauen fällt ab etwa -20°C LiCl aus.

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether

	Flächenverh.	Zuordnung
- 3,5 Hz	1,8	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$
- 6,0 Hz	0,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
-13,5; -16,3; -19,0 Hz	2 : 1 : 1	? $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SO}_2\text{SiMe}_3$

Nach dem Abfritten des LiCl werden bei $+20^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ die flüchtigen Komponenten abgezogen. Das Etherkondensat enthält $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$. Bei einem Destillationsversuch am HV kommt es bei etwa 80°C unter Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) zur teilweisen Zersetzung unter $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ -Bildung.

Die Umsetzung wurde bisher nicht genauer untersucht.

Versuch 72: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Trimethylsilyl-N-sulfinylimin

Am Gabelstück gibt man bei $+20^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von 2,4 g (17,7 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ in 10 ml Ether portionsweise zu einer Aufschlammung von 4,5 g (17,7 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether. 15,5 mmol (87,6 %) Stickstoff entwickeln sich.

Das Kondensat bis $+20^{\circ}\text{C}/10$ Torr enthält 8,8 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. Bei $50^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ siedet eine farblose Flüssigkeit, die zur Abtrennung von wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ noch einmal fraktionierend destilliert wird. Ausbeute: 1,1 g (24 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$.

Der Destillationsrückstand besteht laut ^1H -NMR-Spektrum im wesentlichen aus Me_3SiOLi ($-3,0$ Hz; breites Signal; chemische Verschiebung gegen iTMS). 3 Me_3Si -Signale im

Flächenverhältnis 1 : 2 : 1 zeigen wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ an (vgl. Versuch 31). Zur Etherlösung dieses Salzzückstands tropft man überschüssiges Me_3SiCl und kocht 2 Stunden unter Rückfluß. LiCl fällt aus.

Nach dem Abfrüthen des LiCl kondensiert man die flüchtigen Bestandteile bis 10 Torr ab (Ether, überschüssiges Me_3SiCl , 8,3 mmol $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und wenig $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$). Im Rückstand werden minimale Mengen einer Substanz nachgewiesen, die bei $120^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert werden kann (^1H -NMR-Spektrum: Ether: -16,9 Hz; -15,8 Hz; Benzol: -17,8 Hz; -17,4 Hz; chemische Verschiebung gegen iTMS). Die Substanz wurde nicht charakterisiert.

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin:

Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	40,70	10,25	5,27	12,07
gef.	40,45	10,40	5,39	11,83

Umfassende Charakterisierung vgl. Versuch 40.

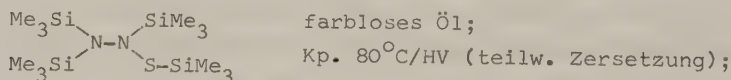
Versuch 73: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Sulfinylanilin (Molverhältnis 2 : 1)

Am Gabelstück gibt man eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1,85 g (13,3 mmol) $\text{Ph-N}=\text{S}=\text{O}$ in 10 ml Ether zu einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Suspension von 6,76 g (26,6 mmol) LiTrSH in 40 ml Ether. Sofort bildet sich eine rot gefärbte Reaktionsmischung, die beim Auftauen fleischfarben wird. Bei Raumtemperatur entwickeln sich 13,5 mmol (50,8 %) Stickstoff. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt an, daß äquimolare Mengen Me_3SiOLi , $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ entstanden sind. Die fraktionierende Destillation ergibt bei $+80^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein grünstichiges Öl. Die Destillation ist oft durch starkes Schäumen (teilweise Zersetzung!) sehr erschwert. Das Kondensat der Destillation besteht aus $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und BSD (blauer Belag in der Schutzfalle). Zur Reinigung des Produkts wird erneut destilliert: farbloses Öl. Ausbeute:

1,8 g (5,1 mmol; 38 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$. Eine Kristallisation der Substanz gelang bisher nicht. Die bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ nicht flüchtigen Lithiumsalze werden in Etherlösung mit 4,23 g (39,0 mmol; Überschuß) Me_3SiCl umgesetzt. Nach achtstündigem Rückflußkochen kondensiert man bis $20^\circ\text{C}/10$ Torr Et_2O , 16,1 mmol (Überschuß) Me_3SiCl und 10,0 mmol (75,2 %) $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ab. Der Rückstand besteht neben kleinen Mengen $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ aus 10,8 mmol (81,2 %) $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$, das bei $100 - 102^\circ\text{C}/12$ Torr als farblose Flüssigkeit destilliert. Die Substanz kann bei -78°C aus Ether umkristallisiert werden. Als Destillationsrückstand bleibt Lithiumchlorid.

Charakterisierung der isolierten Substanzen:

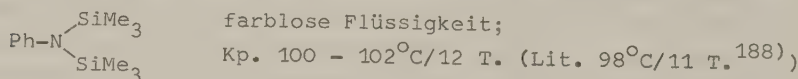
a) Tetrakis(trimethylsilyl)thiohydroxylhydrazin



Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	40,85	10,28	7,94	9,09
gef.	41,43	10,06	7,92	9,11

Eingehende Charakterisierung vgl. Versuch 31.

b) Bis(trimethylsilyl)anilin



Analysen:	% C	% H	% N
ber.	60,69	9,76	5,90
gef.	59,16	10,05	5,98

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-3,0 Hz; -420 Hz (M)	18 : 5
CCl_4	-2,4 Hz; -420 Hz (M)	18 : 5

IR-Spektrum identisch mit einer authentischen Probe¹⁸⁹).

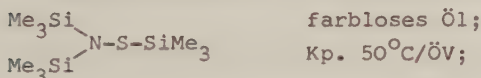
Versuch 74: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

Man tropft bei +20°C eine gelbe Lösung von 1,26 g (6,1 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ in 10 ml Ether zu einer Suspension von 1,55 g (6,1 mmol) LiTrSH in 20 ml Ether. Die Reaktion ist leicht exotherm und es entwickeln sich 5,78 mmol (94,8 %) Stickstoff (Bestimmung bei einem Versuch am Gabelstück). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt an, daß äquimolare Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ entstanden sind.

Die fraktionierende Destillation ergibt bei +50°C/ÖV eine farblose Flüssigkeit, die durch sorgfältige, wiederholte Destillationen von geringen Mengen mitgeschleppten Salzes abgetrennt wird. Ausbeute: 1,1 g (4,15 mmol; 68 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$. Die Substanz kann bisher nicht kristallisiert werden und ist deshalb nur schwer zu reinigen.

Die Destillation des Rückstands liefert bei 110°C/HV einen weißen Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute: 0,86 g (5,15 mmol; 84,5 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ (^1H -NMR-Spektrum: -2,4 Hz; chem. Verschiebung gegen iTMS , Ether).

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin:



Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	40,70	10,25	5,27	12,07
gef.	41,80	10,40	5,58	11,86

Umfassende Charakterisierung vgl. Versuch 40.

Versuch 75: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Diphenylschwefeldiimid

An einem Gabelstück wird die Lösung von 2,46 g (9,7 mmol) LiTrSH in 10 ml Ether bei -78°C mit der roten Lösung von 2,07 g (9,7 mmol) $\text{PhN}=\text{S}=\text{NPh}$ in 10 ml Ether vereinigt. Erst

bei Raumtemperatur ist eine Reaktion zu beobachten: Es entwickeln sich 8,58 mmol (88,3 %) Stickstoff und die ursprünglich rote Reaktionslösung färbt sich leicht gelb.

^1H -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen iTMS in Ether (Hz)

	Flächenverh.	Zuordnung
- 7,0; -11,6	1 : 1	$\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSSiMe}_3$
- 7,6	1,1	$\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$
-11,3; -14,8; -20,4	0,15 : 0,3 : 0,15	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$

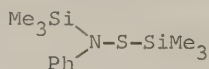
Die Umsetzung führt zu etwa 80 % zu den Hauptprodukten.

Nach dem Abkondensieren des Ethers destilliert man bei 68 - 70°C/ÖV eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die durch erneute Destillationen einerseits von dem etwas niedriger siedenden $\text{Ph-N}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Thermolyse von $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSSiMe}_3$ Versuch 76) und andererseits von dem etwas höher siedenden Nebenprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ (Versuche 73 und 31) gereinigt wird. Ausbeute: 1,6 g (6,0 mmol; 61 %) $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-S-SiMe}_3$.

Der Rückstand der ÖV-Destillation ($\text{PhN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$) weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Me_3Si -Signal auf (-7,6 Hz, chem. Versch. gegen iTMS in Ether). Das Lithiumsalz wird durch Umsetzen mit Me_3SiCl in Ether (10 Stunden Rückflußkochen; LiCl -Abscheidung; nachgewiesen. Man destilliert bei 45°C/ÖV 1,9 g (8,0 mmol; 82 %) einer farblosen Flüssigkeit ($\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$).

Charakterisierung der isolierten Substanzen:

a) N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)thiohydroxylamin



leicht gelbstichige Flüssigkeit;
68 - 70°C/ÖV; 46 - 48°C/HV;

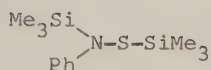
Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	53,47	8,60	5,20	11,89
gef.	53,15	8,48	5,31	11,38

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-7,0 Hz; -11,6 Hz; -430 Hz (M)	9 : 9 : 5
Benzol	-5,6 Hz; -15,2 Hz;	9 : 9

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
269	87,1	(M) ⁺
254	3,4	(M - Me) ⁺
181	29,5	(Me ₂ SiSNC ₆ H ₅) ⁺
166	10,6	(MeSiSNC ₆ H ₅) ⁺
165	18,2	(Me ₃ SiNHC ₆ H ₅) ⁺
164	18,9	(Me ₃ SiNC ₆ H ₅) ⁺
150	40,9	(Me ₂ SiNHC ₆ H ₅) ⁺
149	22,0	(Me ₂ SiNC ₆ H ₅) ⁺
135	6,1	(Me ₂ SiC ₆ H ₅) ⁺
77	10,6	(C ₆ H ₅) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
239,3	239,84	269 ⁺ - 15 → 254 ⁺	Me
152,2	152,24	181 ⁺ - 15 → 166 ⁺	Me
136,4	136,36	165 ⁺ - 15 → 150 ⁺	Me
121,9	121,79	269 ⁺ - 88 → 181 ⁺	Me ₄ Si
100,9	100,69	181 ⁺ - 46 → 135 ⁺	NS
19,9	19,81	269 ⁺ - 196 → 73 ⁺	Me ₃ SiSNC ₆ H ₅

b) Bis(trimethylsilyl)anilin

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	60,69	9,76	5,90
gef.	60,89	9,56	6,20

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 73.

Versuch 76: Thermolyse von N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)-thiohydroxylamin

Eine Etherlösung von Ph(Me₃Si)NSSiMe₃ wird im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 150°C erhitzt. Dabei scheidet sich Schwefel ab. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt an, daß außer vielen

Nebenprodukten zu etwa 80 % $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ entstanden ist (-3,0 Hz; -420 Hz (M); Flächenverh. 18 : 5; chem. Versch. gegen iTMS).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)anilin: Versuch 73.

Versuch 77: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
N-Trimethylsilyl-sulfinylimin

Man schüttet bei -78°C portionsweise eine Lösung von 0,9 g (6,7 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ in 10 ml Ether zu einer Lösung von 6,7 mmol BSD in 10 ml Ether. Augenblicklich setzt eine N_2 -Entwicklung ein: 6,5 mmol (97 %). Die ursprünglich grüne Mischfarbe verschwindet völlig.

Die fraktionierende Destillation liefert bei $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ eine farblose Flüssigkeit, die durch erneute Destillation gereinigt wird. Ausbeute: 1,3 g (4,6 mmol; 69 % d.Th.)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{OSiMe}_3$.

Charakterisierung von Trimethylsiloxysulfenyl-bis(trimethylsilyl)amin:

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{S}-\text{O}-\text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$ farblose Flüssigkeit;
Kp. $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	38,38	9,66	4,97	281,64
gef.	38,92	9,48	5,35	281 (MS)

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-14,5 Hz; - 9,1 Hz	2 : 1
Benzol	-17,7 Hz; -10,5 Hz	2 : 1

^{14}N -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen NaNO_3 (extern)
+308 ppm ($h_{1/2}$ 1100 Hz)

IR-Spektrum: 1055 cm^{-1} (ν_{SiO}); 930 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$);

Thermolyse: Versuch 78.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	
281	7,7	(M) ⁺	
266	1,5	(M - Me) ⁺	
192	1,5	((Me ₃ Si) ₂ NS) ⁺	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{N}-\text{S}-\text{O}-\text{SiMe}_3$
147	21,7	(Me ₅ Si ₂ O) ⁺	
119	43,7	(Me ₃ SiNS) ⁺	
73	100	(Me ₃ Si) ⁺	

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
50,4	50,40	281 ⁺ - 162 → 119 ⁺	Me ₃ SiOSiMe ₃
44,9	44,78	119 ⁺ - 46 → 73 ⁺	NS

Versuch 78: Thermolyse von Trimethylsiloxysulfenyl-bis(trimethylsilyl)amin

Eine benzolische Lösung von (Me₃Si)₂N-S-O-SiMe₃ wird in ein NMR-Rohr abgeschmolzen und 20 Stunden auf 180°C erhitzt. Die Lösung färbt sich gelb und Schwefel fällt aus.

¹H-NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Benzol

	Flächenverh.	Zuordnung
- 6,6 Hz	2	Me ₃ SiOSiMe ₃
-13,7 Hz	1	Me ₃ SiN=S=NSiMe ₃

Das Benzolkondensat bis +20°C/10 Torr enthält Me₃SiOSiMe₃. Zurück bleiben Schwefel und Me₃SiN=S=NSiMe₃ (eindeutig identifiziert durch die Umsetzung mit LiTrSH, vgl. Versuch 74).

Versuch 79: Umsetzung von Trimethylsiloxysulfenyl-bis(trimethylsilyl)amin mit Bromcyan

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr wird eine etherische Lösung äquimolarer Mengen (Me₃Si)₂N-S-OSiMe₃ und Br-C≡N acht Stunden auf 70°C erwärmt.

¹H-NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS

	Flächenverh.	Zuordnung
-18,8 Hz	1	Me ₃ SiC≡N
-19,7 Hz	1	Me ₃ SiN=S=O
-32,4 Hz	1	Me ₃ SiBr

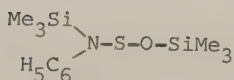
Ein analoger NMR-Versuch in Benzol als Lösungsmittel stützt die getroffene Zuordnung. Das Kondensat bis +20°C/10 Torr ist mit dem Gesamtspektrum identisch.

Versuch 80: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Sulfinylanilin

Am Gabelstück wird bei -78°C eine gelbe Lösung von 3,2 g (23,0 mmol) PhN=S=O in 20 ml Ether zu einer Lösung von 23,0 mmol BSD in 30 ml Ether gegeben. Eine heftige Stickstoffentwicklung setzt ein: 20,5 mmol (89,1 %). Das ursprünglich grün gefärbte Reaktionsgemisch wird am Ende der Zugabe hellgelb.

Das Kondensat bis +20°C/10 Torr enthält 4,0 mmol (17,4 %) Me₃SiOSiMe₃ und wenig Me₃SiN=S=O. Der Vorlauf der HV-Destillation ist blau gefärbt (Ph-N=N-SiMe₃ ?). Bei 60 - 62°C/HV siedet eine farblose Flüssigkeit, die zur Reinigung bei -78°C aus Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 3,8 g (13,3 mmol; 58 % d.Th.). Der Destillationsrückstand setzt sich aus mehreren unbekannten Substanzen zusammen.

Charakterisierung von Trimethylsiloxysulphenyl-phenyl-trimethylsilylamin:



farblose Flüssigkeit;
Kp. 60 - 62°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	50,47	8,12	4,91	285,56
gef.	49,49	8,16	4,91	285 (MS)

Thermolyse: Versuch 81

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	+7,0 Hz; -15,6 Hz; -430 Hz (M)	9 : 9 : 5
Benzol	+1,3 Hz; -18,0 Hz;	9 : 9

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	
285	30,7	(M) ⁺	
270	1,3	(M - Me) ⁺	
196	2,7	(H ₅ C ₆ NSSiMe ₃) ⁺	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N-S-O-SiMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{H}_5\text{C}_6 \end{array}$
147	25,1	(Me ₅ Si ₂ O) ⁺	
123	100	(H ₅ C ₆ NS) ⁺	
75	22,7	(MeSiS) ⁺	
73	84	(Me ₃ Si) ⁺	

Metastabiler peak:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
53,0	53,08	285 ⁺ - 162 → 123 ⁺	Me ₃ SiOSiMe ₃

Versuch 81: Thermolyse von Trimethylsiloxysulfenyl-phenyl-trimethylsilylamin

Eine Probe von Ph(Me₃Si)N-S-OSiMe₃ wird ohne Lösungsmittel 5 Stunden auf 180°C erhitzt. Das Thermolysegemisch wird dunkelrot und eine farblose Flüssigkeit kocht unter Rückfluß. Laut ¹H-NMR-Spektrum ist als silyliertes Hauptprodukt Hexamethyldisiloxan entstanden.

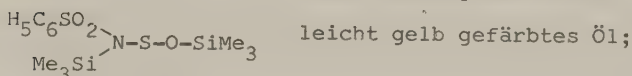
Bei 100°C destilliert als farblose Flüssigkeit Me₃SiOSiMe₃ (-3,4 Hz; chem. Versch. gegen iTMS). Bei 100°C/HV siedet eine orangerote Flüssigkeit, die im ¹H-NMR-Spektrum mehrere Me₃Si-Signale zeigt. Das Verhältnis der Integrale der Ph- und Me₃Si-Gruppen ist dabei nahezu 1 : 1. Farbe, Siedepunkt und ¹H-NMR-Spektren deuten darauf hin, daß Diphenylschwefel-diimid in der hochsiedenden Fraktion im Gemisch vorliegt. Eine saubere Isolierung von PhN=S=NPh gelang wegen der zu großen Trennprobleme nicht.

Versuch 82: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
N-Sulfinyl-benzolsulfonylamid

Am Gabelstück gibt man bei -78°C eine Lösung von 1,7 g (8,4 mmol) $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ in 20 ml Ether zu einer Lösung von 8,4 mmol BSD in 10 ml Ether. Die grüne Mischfarbe verschwindet sofort und eine starke Gasentwicklung ist zu beobachten: 8,4 mmol (100 %) Stickstoff.

Nach dem Abkondensieren des Ethers am ÖV bleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl zurück, das am HV nur unter teilweiser Zersetzung destilliert werden kann (vgl. Thermolyse, Versuch 83). Ausbeute: 2,7 g (7,7 mmol; 92 % d.Th.)

Charakterisierung von Trimethylsiloxysulfenyl-trimethylsilyl-benzolsulfonylamid:



Analysen:	% C	% H	% N
ber.	41,23	6,63	4,01
gef.	40,20	6,58	3,87

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-16,0 Hz; -27,0 Hz; -430 Hz (M)	9 : 9 : 5
Benzol	-19,5 Hz; -29,2 Hz;	9 : 9

Versuch 83: Thermolyse von Trimethylsiloxysulfenyl-trimethylsilyl-benzolsulfonylamid

Eine Probe von $\text{PhSO}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{S}-\text{OSiMe}_3$ wird in Reinsubstanz 45 Minuten auf 140°C erhitzt und dadurch vollständig thermolyt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Thermolysegemischs zeigt an, daß die Substanz zu etwa 65 % in $\text{PhSO}_2\text{SiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (daneben in 2 unbekannte Verbindungen) zerfallen ist. Das Kondensat bis $+20^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ ist eine farblose Flüssigkeit ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$, -20,0 Hz, chem. Verschiebung gegen iTMS, Ether).

Die anschließende Fiffidestillation liefert bei 70°C/HV eine farblose Flüssigkeit, die sehr hydrolyseempfindlich ist ($\text{PhSO}_2\text{SiMe}_3$).

Als Rückstand der HV-Destillation bleibt laut ^1H -NMR-Spektrum ein Gemisch zweier Substanzen: -19,1 Hz und -13,3 Hz (chem. Verschiebung gegen iTMS in Ether). Durch fraktionierende Destillationen und durch wiederholtes Kristallisieren können beide Verbindungen unter großem Substanzverlust einigermaßen voneinander getrennt werden. Trotzdem gelang eine eindeutige Zuordnung nicht.

Charakterisierung von Benzolsulfinssäure-trimethylsilylester:

$\text{Ph-SO}_2\text{SiMe}_3$ farblose Flüssigkeit;
Kp. 70°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	50,43	6,58	0,00
gef.	49,61	6,42	0,37

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-14,4 Hz; -450 Hz (M)	9 : 5
Benzol	- 8,9 Hz	

Versuch 84: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

Am Gabelstück wird bei -78°C eine Lösung von 6,06 mmol BSD in 10 ml Ether zu einer orangefarbenen Lösung von 1,25 g (6,06 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ in 10 ml Ether gegeben. Erst beim Auftauen auf Raumtemperatur entsteht Stickstoff: 6,0 mmol (99 %).

Nach dem Abkondensieren des Ethers destilliert man bei 95 - 100°C/ÖV ein farbloses Öl, das beim Stehen durchkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (4,3 mmol; 70 % d.Th.) Tetrakis(trimethylsilyl)schwefel(II)diamin.

Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)schwefel(II)-diamin:

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ | \\ \text{N} - \text{S} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$
 farblose Kristalle;
 Fp. 63 - 64°C (Lit. 65°C⁹⁵);
 Kp. 95 - 100°C/ÖV (Lit. 142°C/15 T.)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	40,85	10,28	7,94
gef.	40,39	10,32	7,73

¹H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 -16,9 Hz (Ether); -18,7 Hz (Benzol);

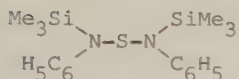
IR-Spektrum: 900 cm⁻¹ sst ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$);

Versuch 85: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
 Diphenylschwefeldiimid

Am Gabelstück wird bei -78°C eine rote Lösung von 3,0 g (14,0 mmol) PhN=S=NPh in 10 ml Ether zu einer blauen Lösung von 14,0 mmol BSD in 20 ml Ether gegeben. Bei der Zugabe vertieft sich die rote Farbe kurzfristig. Erst bei Raumtemperatur entweicht Stickstoff: 8,65 mmol (62 %). Das ¹H-NMR-Spektrum des roten Gesamtgemischs besteht aus mehreren Me₃Si-Signalen.

Das Kondensat bis +20°C/HV ist durch überschüssiges BSD blau gefärbt. Die fraktionierende Destillation ergibt bis 100°C am HV einen Vorlauf, der laut ¹H-NMR-Spektrum aus vielen Produkten (u.a. Thermolyseprodukte von BSD) besteht. Bei 120°C/HV geht eine Fraktion über, aus der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Ether farblose Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 0,5 g (1,4 mmol; 10 % d.Th.) Ph(Me₃Si)N-S-N(SiMe₃)Ph. Andere Reaktionsprodukte konnten wegen zu großer Trennprobleme nicht in Reinsubstanz erhalten werden.

Charakterisierung von N,N'-Diphenyl-bis(trimethylsilyl)-
schwefel(II)diamin:



farblose Kristalle;

Fp. 68 - 70°C;

Kp. 120°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N	% S
ber.	59,94	7,83	7,77	8,89
gef.	57,88	7,84	7,55	9,31

¹H-NMR-Spektren:

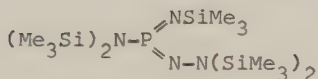
Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	+10,3 Hz; -430 Hz (M)	18 : 10
Benzol	+ 3,4 Hz;	

Versuch 86: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit
Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-
phosphan

Am Gabelstück wird bei -78°C eine Lösung von 0,6 g (2,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{NSiMe}_3$ in 10 ml Ether zu einer Lösung von 2,2 mmol BSD in 3 ml Ether gegossen. Die ursprünglich entstandene dunkelgrüne Mischfarbe hellt sich beim langsamen Erwärmen bis zu einem leicht grüngelben Farbton auf. Eine Stickstoffentwicklung wird nicht beobachtet.

Nach dem Abkondensieren des Ethers bleibt ein farbloses Öl zurück, das bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 0,8 g (1,8 mmol; 80 % d.Th.) Bis(trimethylsilyl)-amino-trimethylsilylimino-bis(trimethylsilyl)hydrazono-phosphoran. (Bei einem Destillationsversuch kommt es zu teilweiser Zersetzung.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyl-
imino-bis(trimethylsilyl)-
hydrazono-phosphoran:



farbloses Öl;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	39,78	10,01	12,37	452,96
gef.	40,17	9,37	12,23	452 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Ether	- 8,8 (D); -13,6; -21,4	2 : 2 : 1
Benzol	-13,1; -16,8 (D); -20,8	2 : 2 : 1
	J _{HP} 0,5 Hz;	

³¹P-NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen 85 % H₃PO₄ (extern)
-65,2 ppm;

IR-Spektrum: 1400 cm⁻¹ sst breit, 1332 cm⁻¹ st und
1010 cm⁻¹ m (ν P=N); 972 cm⁻¹ st (ν N-N);
934 cm⁻¹ sst (ν_{as} Si₂N);

(Zuordnung mit Hilfe der Bandenbeschreibung
von (Me₃Si)₂N-P(=NSiMe₃)₂⁴⁸).

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
452	24,7	(M) ⁺
437	59,3	(M - Me) ⁺
263	15,3	(Me ₈ Si ₃ N ₂ P) ⁺
218	12,0	(Me ₅ Si ₃ N ₂ P) ⁺
174	83,3	(Me ₃ SiN=NSiMe ₃) ⁺ (Me ₃ Si) ₂ N-P ^{NSiMe₃} =N-N(SiMe ₃) ₂
146	58,0	(Me ₆ Si ₂) ⁺
130	48,2	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺
101	6,0	(Me ₃ SiN ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
122,5	122,51	174 ⁺ - 28 → 146 ⁺	N ₂
67,1	66,98	452 ⁺ - 278 → 174 ⁺	(Me ₃ Si) ₂ NPNSiMe ₃
58,6	58,63	174 ⁺ - 73 → 101 ⁺	Me ₃ Si
36,5	36,50	146 ⁺ - 73 → 73 ⁺	Me ₃ Si
30,6	30,63	174 ⁺ - 101 → 73 ⁺	Me ₃ SiN ₂

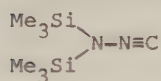
Verunreinigung laut MS: (M + H₂O)⁺.

Versuch 87: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
dichlorid mit n-Butyllithium

Man tropft eine Lösung von 62,0 mmol (5 % Überschuß) nBuLi in 38,7 ml Hexan zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 15,2 g (59,1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$ (Versuch 20) in 150 ml Ether. Dabei entsteht ein milchig trübes Reaktionsgemisch, das sich unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Unter weitgehendem Ausschluß von Licht wird LiCl abgefrittet (56,2 mmol; 95 %). Im Kondensat bis $+20^{\circ}\text{C}/10$ Torr werden geringe Mengen ($< 5\%$) n-BuSiMe₃ nachgewiesen (NMR-Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Produkt; +1,5 Hz chem. Versch. gegen iTMS in Ether). Aus der gaschromatographischen Analyse ergibt sich, daß das Kondensat n-BuCl enthält (Säule: Phenylsilikonöl DC 550; Säulenofen 110°C ; Retentionszeit: 295 sec). Die Destillation bei $35 - 37^{\circ}\text{C}$ am ÖV liefert eine farblose Flüssigkeit, die bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 10,0 g (53,7 mmol; 91 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid:



farblose Flüssigkeit; Geruch entfernt nach Isonitrilen;
Kp. $35 - 37^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	45,10	9,73	15,03	186,40
gef.	46,64	9,57	14,84	186 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 $-15,3$ Hz (Ether); $-4,2$ Hz (Benzol);

^{14}N -NMR-Spektrum: Chem. Verschiebung gegen NaNO_3 (extern)

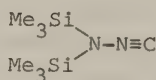
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}^*=\text{C}$ $+316$ ppm ($h_{1/2}$ 423 Hz);
 $+211$ ppm ($h_{1/2}$ 82 Hz)

IR-Spektrum: 1032 cm^{-1} st breit ($\nu_{\text{N}-\text{N}}$); 929 cm^{-1} sst
($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$); 458 cm^{-1} s ($\nu_{\text{s Si}_2\text{N}}$);
umfassende Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 22.

Raman-Spektrum: 2100 cm^{-1} st ($\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$); vgl. Anhang, Tabelle 22.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
186	18,2	(M) ⁺
171	100	(M - Me) ⁺
146	9,5	(Me ₅ Si ₂ NH) ⁺
130	10,1	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺
99	2,8	(Me ₃ SiNC) ⁺
86	26,4	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺
84	3,2	(Me ₂ SiNC) ⁺
73	68,0	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
157,2	157,21	$186^+ - 15 \rightarrow 171^+$	Me
116	115,75	$146^+ - 16 \rightarrow 130^+$	MeH
43,2	43,25	$171^+ - 85 \rightarrow 86^+$	Me ₂ HSiNC
31,1	31,16	$171^+ - 98 \rightarrow 73^+$	Me ₂ SiN ₂ C

Anmerkung: Die Umsetzung von n-BuLi mit (Me₃Si)₂N-N=CBr₂ (Versuch 24) verläuft ganz analog und ergibt nahezu quantitativ (Me₃Si)₂NN=C, LiBr und n-BuBr (GC-Nachweis; Säule: Phenylsilikonöl DC 550; Säulenofen 110°C; Retentionszeit 435 sec).

Versuch 88: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-dichlorid mit Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazindithiocarboxylat

Ein Reaktionsgemisch, bestehend aus 2,2 g (8,3 mmol) (Me₃Si)₂N₂CS₂Li₂ (Versuch 63), 1,7 g (6,6 mmol, Unterschuß) (Me₃Si)₂N-N=CCl₂ (Versuch 20) und 30 ml Benzol, wird sechs Stunden unter Rückfluß gekocht. Laut ¹H-NMR-Spektrum haben sich (Me₃Si)₂N-N=C=S (64 %), Me₃SiN=C=NSiMe₃ (20 %) und Me₃SiSSiMe₃ (7 %) gebildet. Daneben wird noch überschüssiges (Me₃Si)₂N-N=CCl₂ (8 %) nachgewiesen.

Wegen der zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Trennung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ wurde der Ansatz nicht aufgearbeitet (vgl. aber Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}_2$ mit SOCl_2 , Versuch 132).

Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ vgl. Versuch 55.

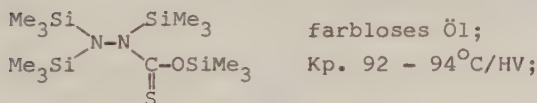
Bei der analogen Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{COSLi}_2$ (Versuch 62) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$ (Versuch 20) werden laut ^1H -NMR-Spektrum $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (57 %), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (23 %) und das Edukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CCl}_2$ (20 %) nachgewiesen (%-Angaben = Signalfächenprozentage).

Versuch 89: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazin-
thiocarboxylat mit Trimethylchlorsilan

Man tropft eine Lösung von 5,0 ml (39,1 mmol; Überschuß) Me_3SiCl in 15 ml Ether zu einer Lösung von 6,4 g (20,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSLi}$ (Versuch 52) in 50 ml Ether. LiCl fällt aus. Man kocht noch 2 Stunden unter Rückfluß.

Nach dem Abfristen des LiCl (20,34 mmol; 99,7 %) kondensiert man bis $+20^\circ\text{C}/10$ Torr den Ether und überschüssiges Me_3SiCl ab. Bei $92 - 94^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert ein farbloses Öl. Ausbeute: 6,6 g (17,4 mmol; 85 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$.

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-
thiocarbonsäure-trimethylsilylester:



Analysen:	%C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	41,00	9,53	7,36	8,42	380,85
gef.	41,19	9,18	7,39	8,09	380 (MS)

^1H -NMR-Spektren:

Lsgm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS (Hz)	Flächenverh.
Et_2O	-10,5; -14,6; -20,7; -24,0; -26,2; -29,4	2:4:2:2:1:1
C_6H_6	- 8,4; -16,8; -18,8; -23,0; -27,0; -33,1	2:2:4:2:1:1

TT- ^1H -NMR-Spektren: Eine Probe von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ in Ether zeigt bis -56°C keine Veränderung der Anzahl der Me_3Si -Signale und der Flächenverhältnisse.

HT- ^1H -NMR-Spektren: Man registriert bei einer Probe von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ in Tetralin bei Temperatursteigerung ein Verbreitern der Me_3Si -Signale. Bei 125°C kommt es zur Koaleszenz zu zwei breiten Me_3Si -Signalen gleicher Fläche ($-14,1$ Hz und $-24,4$ Hz; chem. Versch. gegen iTMS in Tetralin), die bei weiterer Temperaturerhöhung wieder schärfer werden.

IR-Spektrum: Keine Absorption zwischen 2900 cm^{-1} und 1435 cm^{-1} .

Versuch 90: Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazinthiocarbonsäure-trimethylsilylester

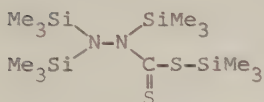
Eine Etherlösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ wird in einem Bombenrohr 150 Minuten auf 200°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind 4 silylhaltige Thermolyseprodukte entstanden: $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (31 %), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (28 %), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ (19 %) und $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ (22 %). (%-Angaben = Signalfächenprozente).

Versuch 91: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazindithiocarboxylat mit Trimethylchlorsilan

Man tropft eine Lösung von 1,5 ml (11,7 mmol; kleiner Überschuß) Me_3SiCl in 10 ml Ether zu einer Lösung von 3,3 g (10,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}$ (Versuch 54) in 30 ml Ether. Dabei fällt LiCl aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 20 Minuten unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abfiltrieren des LiCl kondensiert man bis $+20^\circ\text{C}/\text{ö}$ den Ether und überschüssiges Me_3SiCl ab. Zurück bleibt eine Kristallmasse, die zur Reinigung aus wenig Ether bei -78°C umkristallisiert wird. Ausbeute: 3,2 g (8,1 mmol; 81 % d.Th.)

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazindithio-
carbonsäure-trimethylsilylester:



farblose, rosettenf. Kristalle;
Fp. 61 - 63°C;
Kp. 100°C/HV (nur sauberes Produkt);

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	39,34	9,14	7,06	396,92
gef.	38,63	8,91	7,10	396 (MS)

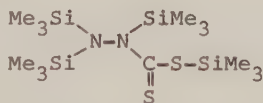
¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-30,6 Hz; -29,7 Hz; -16,7 Hz	1 : 1 : 2
Benzol	-33,4 Hz; -31,8 Hz; -17,5 Hz	1 : 1 : 2

IR-Spektrum: Keine Absorption zwischen 2900 cm⁻¹ und
1460 cm⁻¹.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
396	35,6	(M) ⁺
381	18,2	(M - Me) ⁺
291	100	((Me ₃ Si) ₃ N ₂ CS) ⁺
259	2,0	((Me ₃ Si) ₃ N ₂ C) ⁺
218	27,6	((Me ₃ Si) ₂ N ₂ CS) ⁺
203	13,2	(Me ₅ Si ₂ N ₂ CS) ⁺
192	4,3	(Me ₆ Si ₂ NS) ⁺
171	57,8	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺
163	26,5	(Me ₅ Si ₂ S) ⁺
130	56,0	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺
116	12,4	(Me ₃ HSi ₂ N) ⁺
113	8,2	(Me ₃ SiN ₂ C) ⁺
105	28,5	(Me ₃ SiS) ⁺
100	11,9	(Me ₂ Si ₂ N) ⁺
86	52,9	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺
59	43,7	(Me ₂ HSi) ⁺
45	51,1	(MeH ₂ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
231	230,52	$291^+ - 32 \rightarrow 259^+$	S
214	213,84	$396^+ - 105 \rightarrow 291^+$	Me_3SiS
163	163,31	$291^+ - 73 \rightarrow 218^+$	Me_3Si
141,5	141,61	$291^+ - 88 \rightarrow 203^+$	Me_4Si
126,5	126,68	$291^+ - 99 \rightarrow 192^+$	Me_3SiCN
121,5	121,88	$218^+ - 55 \rightarrow 163^+$	MeCN_2
100,5	100,48	$291^+ - 120 \rightarrow 171^+$	Me_3SiSMe
63	62,90	$203^+ - 90 \rightarrow 113^+$	Me_2SiS
46	45,94	$116^+ - 43 \rightarrow 73^+$	HSiN
38	37,89	$291^+ - 186 \rightarrow 105^+$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{C}$
36,5	36,43	$203^+ - 117 \rightarrow 86^+$	Me_2HSiNCS
33,2	33,15	$105^+ - 46 \rightarrow 59^+$	H_2CS
32,8	32,69	$163^+ - 90 \rightarrow 73^+$	Me_2SiS
25,4	25,42	$291^+ - 205 \rightarrow 86^+$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HNCS}$
24,4	24,44	$218^+ - 145 \rightarrow 73^+$	$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{CS}$
19,3	19,41	$381^+ - 295 \rightarrow 86^+$	$\text{Me}_8\text{Si}_3\text{HNCS}_2$

Versuch 92: Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarbonsäure-trimethylsilylester

43,5 g (110 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3$ (Rohprodukt; die umkristallisierte, reine Substanz sublimiert bei $100^\circ\text{C}/\text{HV}$ unzersetzt) werden am ziehenden HV auf 110°C erhitzt. In die gekühlte Vorlage destilliert eine orangefarbene Flüssigkeit, die laut ^1H -NMR-Spektrum zu etwa 85 % aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{C}=\text{S}$ und $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ (Molverhältnis 1 : 1,1) besteht. Etwa 15 % des Eduktes sind unzersetzt in die Vorlage sublimiert.

Die fraktionierende Destillation liefert bei $30^\circ\text{C}/\text{Öv}$ Hexamethyldisilthian (10,7 g; 60,1 mmol) und bei $52 - 53^\circ\text{C}/\text{Öv}$ eine gelbe Flüssigkeit, die zur Reinigung bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 12,2 g (56 mmol; 51 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Der Destillationsrückstand

besteht im wesentlichen aus dem Edukt.

Der Thermolyserückstand setzt sich aus den beiden schwerflüchtigen Thermolyseprodukten von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ zusammen (näheres vgl. Versuch 133).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat:

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	38,48	8,30	12,82
gef.	39,14	8,10	12,87

Ausführliche Charakterisierung vgl. Versuch 55.

Versuch 93: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-thiocarbonsäure-trimethylsilylester mit Lithiummethyl

Zu einer Etherlösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSSiMe}_3$ gibt man eine äquimolare Menge einer etherischen Lösung von LiMe . Laut ^1H -NMR-Spektrum sind Me_4Si und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{COSLi}$ (Versuch 52) im Molverhältnis 1 : 1 entstanden.

Wird nun zur Kontrolle Me_3SiCl zugegeben, dann bildet sich unter LiCl -Abscheidung die Ausgangsverbindung zurück (Versuch 89).

Versuch 94: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazindithiocarbonsäure-trimethylsilylester mit Lithiumbutyl

Man gibt zu einer etherischen Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_3$ eine äquimolare Menge $n\text{-BuLi}$ in Hexan. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt an, daß $n\text{-BuSiMe}_3$ (+1,2 Hz; chem. Versch. gegen $i\text{TMS}$ in Ether) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}$ (Versuch 54) im Molverhältnis 1 : 1 entstanden sind.

Zur Untermauerung der Beobachtungen wird zum Reaktionsgemisch Me_3SiCl gegeben. Unter LiCl -Bildung entsteht wieder das Ausgangsprodukt (Versuch 91).

Versuch 95: Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-carbonsäure-trimethylsilylester

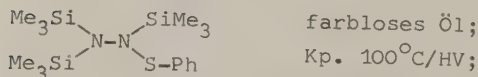
Eine Etherlösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ ²²⁾ wird in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 15 Stunden auf 200°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt an, daß unter vollständiger Zersetzung des Ausgangsproduktes $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und wenig Me_3SiNCO entstanden sind. Eine genauere Untersuchung erscheint wegen der enttäuschenden Thermolyseprodukte überflüssig.

Versuch 96: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Diphenyldisulfid

Man tropft eine Lösung von 2,5 g (11,5 mmol) PhSSPh und 3 ml (23,5 mmol; Überschuß) Me_3SiCl in 30 ml Benzol zu einer Suspension von 5,9 g (23,2 mmol; Überschuß) LiTrSH in 30 ml Benzol. Da sich nach einstündigem Rühren kein Umsatz nachweisen läßt, wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Das Benzolkondensat bis 55°C/HV enthält überschüssiges Me_3SiCl , $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (4,0 mmol) und Me_3SiSPh (7,5 mmol). Bei 100°C/HV siedet ein farbloses Öl. Ausbeute: 2,5 g (7,0 mmol; 61 % d.Th. bezogen auf PhSSPh) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SPh}$. Als Destillationsrückstand bleiben LiCl und überschüssiges LiTrSH.

Charakterisierung von Phenylsulfenyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazin:



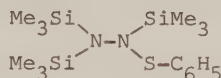
Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	50,50	9,04	7,85	8,99	356,76
gef.	50,44	9,30	7,64	8,10	356 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-5,0 Hz; -18,2 Hz; -440 Hz (M)	18 : 9 : 5
Benzol	-9,6 Hz; -19,8 Hz;	18 : 9

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
356	14,3	(M) ⁺
341	2,9	(M - Me) ⁺
247	62,6	((Me ₃ Si) ₃ N ₂) ⁺
174	2,7	(Me ₃ SiNNSiMe ₃) ⁺
159	4,8	(Me ₅ Si ₂ N ₂) ⁺
146	5,1	(Me ₆ Si ₂) ⁺
131	6,2	(Me ₅ Si ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
171,5	171,37	356 ⁺ - 109 → 247 ⁺	C ₆ H ₅ S
122,8	122,57	247 ⁺ - 73 → 174 ⁺	Me ₃ Si
108,0	107,93	159 ⁺ - 28 → 131 ⁺	N ₂
102,4	102,35	247 ⁺ - 88 → 159 ⁺	Me ₄ Si
86,1	86,30	247 ⁺ - 101 → 146 ⁺	Me ₃ SiN ₂
69,6	69,48	247 ⁺ - 116 → 131 ⁺	Me ₃ SiNNMe
40,6	40,68	131 ⁺ - 58 → 73 ⁺	Me ₂ Si
36,6	36,50	146 ⁺ - 73 → 73 ⁺	Me ₃ Si
33,6	33,52	159 ⁺ - 86 → 73 ⁺	Me ₂ SiN ₂
21,6	21,57	247 ⁺ - 174 → 73 ⁺	Me ₃ SiNNSiMe ₃

Anmerkungen zur Durchführung des Versuchs:

1. Zur eindeutigen Charakterisierung des Produkts PhSLi wird Me₃SiCl zugesetzt (PhSLi + Me₃SiCl → PhSSiMe₃ + LiCl).
2. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion mit einem Unterschub an PhSSPh anzusetzen. Dadurch wird verhindert, daß das Produkt im Gemisch mit unumgesetztem PhSSPh destilliert und vom Edukt nicht mehr abgetrennt werden kann.

Versuch 97: Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)thio-
hydroxylhydrazin mit Brom

Man tropft eine Lösung von 0,45 g (2,8 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,0 g (2,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ (Versuche 31 und 73) in 10 ml CCl_4 . Es bildet sich eine orangegelb gefärbte Reaktionslösung.

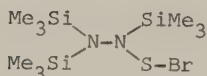
^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in CCl_4

	Flächenverh.	Zuordnung
--	--------------	-----------

-15,0 Hz (breit); -20,4 Hz	2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$
-33,4 Hz	1,2	Me_3SiBr

Das CCl_4 -Kondensat bis $+20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält 2,6 mmol (93 %) Me_3SiBr . Zurück bleibt ein dunkelrotes Öl. Ausbeute: 0,95 g (2,6 mmol; 93 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-Br}$.

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfenyl-
bromid:



dunkelrotes Öl (Rohprodukt);

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-15,5 Hz (breit); -21,7 Hz	2 : 1
Benzol	-13,0 Hz (breit); -14,0 Hz	2 : 1

Eindeutige Charakterisierung durch die Umsetzungen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ (Versuch 39), BSD (Versuch 41) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ (Versuch 100).

Versuch 98: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminothiosul-
feryl-tris(trimethylsilyl)hydrazin mit Brom

Eine rote Lösung von 0,45 g (2,8 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,3 g (2,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 38) in 15 ml CCl_4 getropft.

Es entsteht eine orangefarbene Reaktionslösung.

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in CCl_4

	Flächenverh.	Zuordnung
-15,0 Hz (breit); -20,4 Hz	2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$
-19,1 Hz	2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$
-33,7 Hz	0,3	Me_3SiBr

Nach dem Abkondensieren bei $+20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ (CCl_4 , Me_3SiBr) bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das wegen seiner Zersetzlichkeit nicht weiter aufgearbeitet werden kann. Die Charakterisierung der beiden Produkte erfolgt ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich der chemischen Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln mit Proben, die auf unabhängigen Wegen synthetisiert wurden.

Charakterisierung der gebildeten Produkte:

a) Tris(trimethylsilyl)hydrazino-sulfenylbromid

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-Br}$ vgl. Versuch 97

b) Bis(trimethylsilyl)aminosulfenylbromid

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-N-S-Br}$ vgl. Versuche 102 und 107

Um ganz sicher zu gehen, nimmt man das Gemisch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$ in 10 ml Ether auf und setzt es mit 5,14 mmol (Unterschuß) BSD in 7 ml Ether bei -78°C um. 3,66 mmol (71,2 %) Stickstoff entwickeln sich. Das ^1H -NMR-Spektrum des Gesamtgemischs zeigt mehrere Me_3Si -Signale, von denen die größten wie folgt zugeordnet werden.

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether

	Flächenverh.	Zuordnung
-10,5 Hz; -16,5 Hz	2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$
-11,3; -14,8; -20,4 Hz	1 : 2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$
-31,3 Hz	2,5	Me_3SiBr

Das Kondensat bis $+20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält 4,8 mmol (93,4 %) Me_3SiBr .

Die fraktionierende Destillation ergibt bei $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ und bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSiMe}_3$ (vgl. Umsetzungen von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$ (Versuch 40) bzw. mit

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$ (Versuch 41)). Beide Substanzen werden ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben identifiziert. Als Destillationsrückstand erhält man ein undefiniertes Substanzgemisch.

Versuch 99: Umsetzung des Gemischs von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazino-disulfan und -monosulfan (Molverhältnis 3 : 1) mit Brom

Man tropft eine rote Lösung von 0,56 g (3,5 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 2,6 g ($\approx 4,7$ mmol) des Gemisches von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SSN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (Molverhältnis 3 : 1; vgl. Versuch 34) in 20 ml CCl_4 . Eine rote Reaktionslösung bildet sich. Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Me_3Si -Signale von Hexakis(trimethylsilyl)dihydrazinosulfan unverändert auf. Außerdem beobachtet man zwei neue Me_3Si -Signale im Flächenverhältnis 2 : 1.

^1H -NMR-Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in CCl_4

	Flächenverh.	Zuordnung
-12,8 Hz; -15,5 Hz	2 : 1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SN}_2(\text{SiMe}_3)_3$
-15,0 Hz; -20,4 Hz	4,6 : 2,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$
-32,7 Hz	0,6	Me_3SiBr

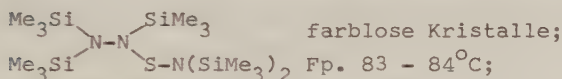
Am ÖV werden CCl_4 und Me_3SiBr abkondensiert. Als Rückstand bleibt ein rotes Öl, dessen ^1H -NMR-Daten in Ether die getroffene Zuordnung stützen. Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)hydrazinosulfenylbromid Versuch 97.

Versuch 100: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazino-sulfenylbromid mit Lithium-hexamethyldisilazan

Man tropft eine Lösung von 0,52 g (1,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SBr}$ in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von

0,23 g (1,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ in 10 ml Ether. Die orange-farbene Reaktionsmischung hellt sich ab etwa -40°C auf. Zur Abtrennung des Et_2O -löslichen LiBr versetzt man das Gesamtgemisch mit H_2O und schüttelt wie üblich aus. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abkondensieren des Ethers bleibt ein Feststoff zurück (Rohausbeute: 0,5 g; 1,1 mmol; 81 % d.Th.), der nach dem Umkristallisieren aus Ether bei -78°C farblos-kristallin anfällt.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminosulfonyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin:



Fp. $83 - 84^\circ\text{C}$;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	40,94	10,31	9,55
gef.	41,41	10,54	9,41

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 36.

Versuch 101: Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin

Eine etherische Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ wird im Bombenrohr 4 Stunden auf 180°C erhitzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des dunklen Thermolysegemischs zeigt an, daß zu etwa 70 % $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ entstanden ist (daneben viele Substanzen).

Man kondensiert bis $+20^\circ\text{C}/10$ Torr alles Flüchtige ab und destilliert dann bei etwa $30^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ einen wachsartigen Feststoff $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N})$. Der Destillationsrückstand ist ein dreckig brauner Feststoff (u.a. Schwefel).

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)amin:

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ wachsartiger Feststoff; Kp. $30^\circ\text{C}/\text{ÖV}$;

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Chemische Verschiebung gegen tTMS
 $-12,2$ Hz (Ether); $-13,4$ Hz (Benzol);

IR-Spektrum: identisch mit einer authentischen Probe¹²³).

Versuch 102: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Brom

Man tropft eine rote Lösung von 0,81 g (5,05 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,34 g (5,05 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ in 10 ml CCl_4 . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des orangeroten Reaktionsgemischs zeigt an, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$ und Me_3SiBr im Molverhältnis 1 : 1,1 entstanden sind.

Bei $0^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ werden CCl_4 und Me_3SiBr abkondensiert. Der rotbraune Rückstand ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$) wird wegen seiner Thermolabilität unverzüglich bei Umsetzungen eingesetzt. (Die Verbindung kann nur unter teilweiser Zersetzung bei etwa $65^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert werden.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminosulfenylbromid: , , ,

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$ rotbraunes Öl;

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-19,0 Hz (Ether); -12,5 Hz (Benzol);

$^{14}\text{N-NMR}$ -Spektrum: Chem. Verschiebung gegen NaNO_3 (extern)
+305 ppm;

Eindeutige Charakterisierung durch die Umsetzungen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ (Versuch 36), BSD (Versuch 40) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ (Versuch 108).

Versuch 103: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Schwefeldichlorid

Eine rote Lösung von 0,52 g (5,0 mmol) SCl_2 in 10 ml CCl_4 wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,31 g (5,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ in 20 ml CCl_4 getropft. Die anfangs gelb gefärbte Reaktionslösung wird beim Stehen zunehmend dunkler. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum haben sich äquimolare Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-Cl}$ und Me_3SiCl gebildet.

Das bei 0°C/ÖV abkondensierte Lösungsmittel enthält 5,0 mmol (100 %) Me_3SiCl . Zurück bleiben 1,2 g (4,6 mmol; 92 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-Cl}$ als thermolabiles, dunkelrotes Öl.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-thiosulfenylchlorid:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-Cl}$ dunkelrotes Öl;

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-17,3 Hz (Ether); -10,1 Hz (Benzol);

Die Verbindung wurde bei den Umsetzungen mit LiTrSH (Versuch 38) und BSD (Versuch 42) eingesetzt.

Versuch 104: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Dimethylaminosulfenylchlorid

Man rührt ein Gemisch von 2,0 g (7,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ 0,84 g (7,5 mmol) Me_2NSCl und 25 ml Ether drei Tage bei +20°C. Die zu Beginn leicht gelb gefärbte Reaktionslösung nimmt im Laufe der Tage einen intensiveren Farbton an.

Das Kondensat bis 50°C/ÖV enthält außer geringen Mengen der Ausgangsverbindungen 7,0 mmol (93,3 %) Me_3SiCl . Bei 60 - 62°C/ÖV siedet eine gelbe Flüssigkeit. Ausbeute: 1,5 g (5,6 mmol; 75 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-NMe}_2$. Zur weiteren Reinigung kann die Substanz bei -78°C aus Ether umkristallisiert werden.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylamino-disulfan:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-NMe}_2$ gelbes Öl; Kp. 60 - 62°C/ÖV;

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	35,77	9,01	10,43	23,88	268,59
gef.	36,90	8,86	10,35	24,59	270 (osm.)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-15,2 Hz; -168 Hz	3 : 1
Benzol	-16,8 Hz; -158 Hz	3 : 1

Versuch 105: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Bis(trimethylsilyl)aminosulphenylbromid

Man rührt bei +20°C eine Lösung von 4,5 g (17,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$, 4,6 g (17,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$ (Versuche 102 und 107) und 60 ml CCl_4 drei Tage lang. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt an, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und Me_3SiBr im Molverhältnis 1 : 1 entstanden sind. Das CCl_4 -Kondensat bis +20°C/ÖV enthält 17,0 mmol (100 %) Me_3SiBr . Die anschließende Destillation ergibt bei 85 - 88°C am HV ein gelbes Öl, das durch Umkristallisieren aus Ether bei -78°C farblos erhalten werden kann. Ausbeute: 4,5 g (11,7 mmol; 69 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$.

Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodisulfan:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$ farbloses Öl;
Kp. 85 - 88°C/HV (115°C/0,5 T.⁹⁵⁾

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	37,45	9,43	7,28
gef.	38,02	9,43	7,30

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-14,3 Hz (Ether); -16,4 Hz (Benzol);

Versuch 106: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Bromcyan

Eine Lösung von 10,8 g (40,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ und 4,32 g (40,8 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{N}$ in 80 ml Ether wird in einem abgeschmolzenen Bombenrohr zwei Tage auf +50°C erwärmt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Chemische Verschiebung gegen iTMS in Ether

	Flächenverh.	Zuordnung
-14,3 Hz	0,37	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$
-19,0 Hz	1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}/\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$
-32,4 Hz	0,6	Me_3SiBr

Die fraktionierende Destillation ergibt bis 20°C/10 Torr das Lösungsmittel und 34,5 mmol Me_3SiBr . Bei 94 - 95°C/10 T. sieden 4,9 g (22,4 mmol; 55 % d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die bei -78°C aus Ether umkristallisiert wird ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$). Bei 85 - 88°C/HV destillieren 1,7 g (4,4 mmol) eines gelben Öls ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$), das ebenfalls bei -78°C aus Ether umkristallisiert wird.

Charakterisierung der isolierten Substanzen:

a) Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodisulfan

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$ farbloses Öl;
Kp. 85 - 88°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	37,45	9,43	7,28
gef.	37,60	9,37	7,29

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 105.

b) Bis(trimethylsilyl)amino-thiocyanat

$\begin{matrix} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-S-C}\equiv\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{matrix}$ farblose Flüssigkeit;
Kp. 94 - 95°C/10 Torr;

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	38,48	8,30	12,82	14,67	218,47
gef.	39,67	8,02	12,93	14,31	218 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-19,0 Hz (Ether); -7,5 Hz (Benzol);

^{14}N -NMR-Spektrum: Chem. Versch. gegen NaNO_3 (extern)

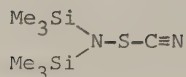
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}^*$ +365 ppm; *+95 ppm;

IR-Spektrum: 2136 cm^{-1} st scharf ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$);
894 cm^{-1} st ($\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$);
umfassende Zuordnung vgl. Anhang, Tabelle 26;

Raman-Spektrum: 2136 cm^{-1} st scharf ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$);
eingehende Beschreibung vgl. Anhang,
Tabelle 26.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
218	20,0	(M) ⁺
203	29,3	(M - Me) ⁺
172	15,3	((Me ₃ Si) ₂ CN) ⁺
119	18,2	(Me ₃ SiNS) ⁺
104	21,3	(Me ₂ SiNS) ⁺
84	2,0	(Me ₂ SiCN) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
135,9	135,71	218 ⁺ - 46 → 172 ⁺	NS
65,0	64,96	218 ⁺ - 99 → 119 ⁺	Me ₃ SiCN
53,2	53,28	203 ⁺ - 99 → 104 ⁺	Me ₃ SiCN
44,9	44,78	119 ⁺ - 46 → 73 ⁺	NS
31,0	30,98	172 ⁺ - 99 → 73 ⁺	Me ₃ SiCN
26,3	26,25	203 ⁺ - 130 → 73 ⁺	Me ₂ SiNSCN

Anmerkungen zur Reaktion:

1. Die Umsetzung muß im Bombenrohr durchgeführt werden. Unter Normaldruck kommt es nur zu einer unvollständigen Reaktion.
2. In einer Versuchsreihe wird zum Auffinden der günstigsten Bedingungen die Reaktion im Bombenrohr bei 20°, 50°, 75° und 90°C untersucht. Bei 90°C tritt als Nebenprodukt Me₃SiN=C=S auf.
3. Ob bei der Umsetzung Me₃SiC≡N entstanden ist, kann aus den ¹H-NMR-Spektren der Gesamtgemische in Ether nicht abgelesen werden, da sich in Ether die Me₃Si-Signale von Me₃SiC≡N und (Me₃Si)₂N-S-C≡N überlagern. Bei der Aufarbeitung wurde im Kondensat kein Me₃SiCN gefunden. Wird die Umsetzung im abgeschmolzenen NMR-Rohr in Benzol durchgeführt, dann kann Me₃SiCN im erwarteten Verhältnis ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (+6,0 Hz; chem. Versch. gegen iTMS in C₆H₆). Das Me₃Si-Signal wird nach dem Durchlaufen eines Maximalwertes kleiner.

Versuch 107: Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)diamino-
disulfan mit Brom

Man tropft eine rote Lösung von 1,2 g (7,5 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 2,9 g (7,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 136) in 10 ml CCl_4 . Das ^1H -NMR-Spektrum des orangefarbenen Reaktionsgemisches zeigt ein neues Me_3Si -Signal an $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br})$.

Das Kondensat bis $0^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält geringe Mengen Me_3SiBr . Zurück bleiben 3,9 g (14,3 mmol; 96 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$ als rotbraunes Öl, das wegen seiner Thermolabilität sofort weiterverwendet wird.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminosulfenylbromid:
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-Br}$ rotbraunes Öl;
Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 102.

Anmerkung: Die analoge Umsetzung mit einer Lösung von Chlor in CCl_4 ergibt ausschließlich Me_3SiCl .

Versuch 108: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminosulfenyl-
bromid mit Lithium-hexamethyldisilazan

Man tropft eine Lösung von 1,4 g (5,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSBr}$ (Versuche 102 und 107) in 10 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1,25 g (5,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in 10 ml Ether. Es entsteht eine gelbbraune Reaktionslösung.

Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels destilliert bei $95 - 100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ ein Öl, das bei -78°C aus Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 1,3 g (3,7 mmol; 71 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$. Zurück bleibt LiBr .

Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)diaminosulfan:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$ farblose Kristalle;
Kp. $95 - 100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ ($142^\circ\text{C}/15^{95}$);
Fp. $63 - 65^\circ\text{C}$ (65°C^{95});

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	40,99	10,22	7,95
gef.	40,37	10,09	7,92

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 84.

Versuch 109: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin mit Lithium-methyl

Zu einer etherischen Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-SiMe}_3$ gibt man eine äquimolare Menge von LiMe in Ether. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden zwei neue Me_3Si -Signale mit dem Flächenverhältnis 2 : 1 beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Chem. Versch. gegen iTMS in Et_2O ($\text{Me}_3\text{Si-Ber.}$)			
	Flächenverh.	Zuordnung	Lit.
- 1,4 Hz	2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	l.c. 82
-15,8 Hz	1	$\text{Me}_3\text{Si-S-Me}$	l.c. 81

(Zuordnung durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit authentischen Proben)

Versuch 110: Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ wird in Reinsubstanz 20 Stunden auf 100°C erwärmt. Das Thermolysegemisch weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein neues Me_3Si -Signal auf.

Bei $162 - 163^\circ\text{C}$ siedet eine farblose Flüssigkeit, deren spektroskopische Daten mit einer authentischen Probe von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid identisch sind ($^1\text{H-NMR}$: $-8,0$ Hz (Ether); $-6,7$ Hz (Benzol); IR: 2190 cm^{-1} ($\nu_{\text{as N=C=N}}$)¹²⁰).

Zur Überprüfung der Reaktionsordnung wird eine Et_2O -Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ auf 100°C erwärmt. Der Ablauf der Thermolyse wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Aus der graphischen Auswertung der Meßwerte ergibt sich, daß die Verbindung nicht nach der 1. Reaktionsordnung zerfällt.

Versuch 111: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid
mit Chlor

Man tropft eine Lösung von 9,04 mmol Cl_2 in 11 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,68 g (9,04 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ in 15 ml CCl_4 . Die leicht gelb gefärbte Reaktionslösung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein neues Me_3Si -Signal.

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $+20^\circ\text{C}$ bei 10 Torr CCl_4 und wenig Me_3SiCl . Bei $77 - 78^\circ\text{C}/10$ Torr siedet eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1,5 g (5,8 mmol; 65 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
dichlorid:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$ farblose Flüssigkeit;
Kp. $77 - 78^\circ\text{C}/10$ Torr;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	32,68	7,05	10,89
gef.	34,16	7,25	10,96

Eingehende Charakterisierung vgl. Versuch 20.

Anmerkung: Bei der Zugabe überschüssiger Chlorlösung bildet sich Me_3SiCl .

Versuch 112: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid
mit Brom

Man tropft eine Lösung von 3,6 g (22,5 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 4,2 g (22,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ in 30 ml CCl_4 . Dabei entsteht eine schwach gelbbraun gefärbte Reaktionslösung, die im ^1H -NMR-Spektrum ein neues Me_3Si -Signal zeigt.

Die leichtflüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs (CCl_4 , wenig Me_3SiBr) werden bei $20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abkondensiert. Bei $45 - 48^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert eine - durch geringe Verunreinigungen - leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute: 6,0 g

(17,3 mmol; 77 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$. Die Verbindung wird zur Abtrennung der farbgebenden Verunreinigungen bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-dibromid:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CBr}_2$ farblose Flüssigkeit;
Kp. $45 - 48^\circ\text{C}/\text{HV}$;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	24,28	5,24	8,09
gef.	25,23	5,45	8,26

Umfassende Charakterisierung vgl. Versuch 24.

Versuch 113: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Iod

Man tropft eine Lösung von 0,6 g (2,36 mmol) Iod in 60 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 0,44 g (2,36 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ in 20 ml CCl_4 . Das ^1H -NMR-Spektrum des entstandenen, braunen Reaktionsgemischs zeigt an, daß als Hauptprodukt Me_3SiI entstanden ist ($\sim 45,5$ Hz; chem. Versch. gegen iTMS in CCl_4).

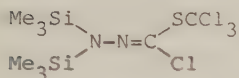
Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet.

Versuch 114: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Trichlormethansulfenylchlorid

Eine Lösung von 1,4 g (7,5 mmol) Cl_3CSCl in 10 ml CCl_4 wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,4 g (7,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ in 10 ml CCl_4 getropft.

Nach dem Abkondensieren von CCl_4 bis $20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ bleibt eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 2,6 g (7,0 mmol; 93 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{SCCl}_3)\text{Cl}$. Zur Reinigung wird die Verbindung bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert (Destillation am HV unter Zersetzung).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
- α -trichlormethansulphenyl- α -chlorid:



leicht gelb gefärbte Flüssigkeit;
Destillation unter Zersetzung;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	25,81	4,87	7,52	370,36 (^{35}Cl)
gef.	26,03	5,08	7,83	370 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
-12,0 Hz (Ether); -10,6 Hz (Benzol);

IR-Spektrum: 1569 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1005 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$);
 940 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as Si}_2\text{N}}$);

Massenspektrum (20 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster	
370	4,0	(M) $^+$	4 Cl	
335	8,6	(M - Cl) $^+$	3 Cl	
297	0,7	(M - SiMe $_3$) $^+$	4 Cl	
262	1,6	(M - SiMe $_3$ - Cl) $^+$	3 Cl	
253	3,0	((Me $_3$ Si) $_2$ N $_2$ CSCl) $^+$	1 Cl	
238	4,6	(Me $_5$ Si $_2$ N $_2$ CSCl) $^+$	1 Cl	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \begin{array}{c} \text{SCCl}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$
221	4,3	((Me $_3$ Si) $_2$ N $_2$ CCl) $^+$	1 Cl	
218	14,5	((Me $_3$ Si) $_2$ N $_2$ CS) $^+$		
171	2,3	(Me $_5$ Si $_2$ N $_2$ C) $^+$		
108	12,5	(Me $_3$ SiCl) $^+$	1 Cl	
93	100	(Me $_2$ SiCl) $^+$	1 Cl	
73	71,1	(Me $_3$ Si) $^+$		

Thermolyse: Die Substanz zersetzt sich bei 80°C am HV
in Me $_3$ SiCl und einen schwarzen, unlöslichen Feststoff.

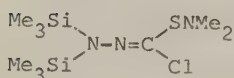
Versuch 115: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid
mit Dimethylaminosulphenylchlorid

Eine gelbe Lösung von 1,0 g (9,0 mmol) Me $_2$ NSCl in 10 ml CCl $_4$
wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,7 g (9 mmol)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ in 15 ml CCl_4 getropft. Es entsteht eine leicht gelb gefärbte Reaktionslösung.

Nach dem Abkondensieren von CCl_4 bis $20^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ destilliert man bei $54 - 56^\circ\text{C}/\text{HV}$ eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute: 1,8 g (6,1 mmol; 68 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SNMe}_2)\text{Cl}$. Zur weiteren Reinigung kann die Substanz bei -78°C aus Ether umkristallisiert werden.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-
- α -dimethylaminosulfenyl- α -chlorid:



leicht gelb gefärbte Flüssigkeit;
Kp. 54 - 56°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	36,28	8,12	14,10	297,52 (³⁵ C1)
gef.	36,75	8,29	14,08	297 (MS)

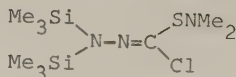
 ^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	- 9,6 Hz; -181 Hz	3 : 1
Benzol	-12,2 Hz; -168 Hz	3 : 1

IR-Spektrum: 1559 cm^{-1} st ($\nu_{\text{C=N}}$);

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
297	1,2	(M) ⁺	1
262	1	(M - Cl) ⁺	
221	6,5	((Me ₃ Si) ₂ N ₂ CCl) ⁺	1
186	1	((Me ₃ Si) ₂ N ₂ C) ⁺	
171	4,0	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺	
130	1,6	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺	Me ₃ Si
108	3,2	(Me ₃ SiCl) ⁺	1 Me ₃ Si
102	4,0	(Me ₂ H ₂ Si ₂ N) ⁺ ?	
93	100	(Me ₂ SiCl) ⁺	1
86	8,9	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺	
73	86,3	(Me ₃ Si) ⁺	
59	16,1	(Me ₂ HSi) ⁺	



Metastabile peaks:

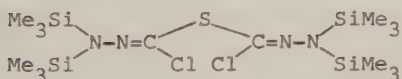
m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
164,6	164,44	$297^+ - 76 \rightarrow 221^+$	Me_2NS
157,1	157,21	$186^+ - 15 \rightarrow 171^+$	Me
34,1	34,13	$102^+ - 43 \rightarrow 59^+$	HSiN
33,5	33,47	$221^+ - 135 \rightarrow 86^+$	$\text{Me}_3\text{SiNCHCl}$
31,1	31,16	$171^+ - 98 \rightarrow 73^+$	$\text{Me}_2\text{SiN}_2\text{C}$

Versuch 116: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Schwefeldichlorid (Molverhältnis 2 : 1)

Eine orangefarbene Lösung von 0,5 g (4,85 mmol) SCl_2 in 10 ml CCl_4 wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,8 g (9,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ in 20 ml CCl_4 getropft.

Nach dem Abkondensieren des CCl_4 bis $20^\circ\text{C}/10$ Torr bleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl zurück. Ausbeute: 2,2 g (4,6 mmol; 95 % d.Th.) $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CCl})_2\text{S}$. Die Substanz kann bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert werden.

Charakterisierung von Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-chlorid)-C,C'-thian:



gelbes Öl;
thermisch metastabil;

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	35,34	7,63	11,78	6,74	474,82 (^{35}Cl)
gef.	34,01	7,37	11,69	7,08	474 (MS)

^1H -NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 $-10,6$ Hz (Ether); $-11,9$ Hz (Benzol);

IR-Spektrum: 1537 cm^{-1} m breit; 1559 cm^{-1} m ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$);

Anmerkung: Bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ mit SCl_2 im Molverhältnis 1 : 1 bildet sich das gleiche Produkt. Überschüssiges SCl_2 wird bei der Aufarbeitung abkondensiert.

Unabhängige Synthese: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}=\text{C}(\text{SCCl}_3)\text{Cl} + 2\text{ BSD}$, Vers.19.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
474	3,2	(M) ⁺	2 Cl
366	1	(M - Me ₃ SiCl) ⁺	1 Cl
256	6,5	((Me ₃ Si) ₂ NNCCl ₂) ⁺	2 Cl
221	36,8	((Me ₃ Si) ₂ N ₂ CCl) ⁺	1 Cl
218	34,2	((Me ₃ Si) ₂ N ₂ CS) ⁺	
171	5,8	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺	
130	14,2	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺	
113	3,9	(Me ₃ SiN ₂ C) ⁺	
93	38,7	(Me ₂ SiCl) ⁺	1 Cl
73	100	(Me ₃ Si) ⁺	

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
336,6	336,61	366 ⁺ - 15 → 351 ⁺	Me
228,9	228,87	258 ⁺ - 15 → 243 ⁺	Me
226,9	226,88	256 ⁺ - 15 → 241 ⁺	Me
189,0	189,03	218 ⁺ - 15 → 203 ⁺	Me
157,1	157,21	186 ⁺ - 15 → 171 ⁺	Me
122,7	122,53	474 ⁺ - 233 → 241 ⁺	(Me ₃ Si) ₃ N
57,9	57,78	221 ⁺ - 108 → 113 ⁺	Me ₃ SiCl
41,1	40,99	130 ⁺ - 57 → 73 ⁺	MeSiN
36,5	36,43	203 ⁺ - 117 → 86 ⁺	Me ₂ HSiNCS
33,4	33,47	221 ⁺ - 135 → 86 ⁺	Me ₃ SiNCHCl
24,4	24,44	218 ⁺ - 145 → 73 ⁺	Me ₃ SiN ₂ CS

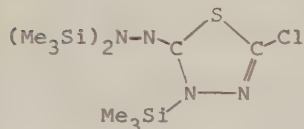
Versuch 117: Thermolyse von Bis(bis(trimethylsilyl)amino-isocyanidchlorid)-C,C'-thian

In einem Bombenrohr wird eine Lösung von 2,8 g (5,9 mmol) ((Me₃Si)₂NNCCl)₂S (Versuch 116) in 20 ml Ether zwei Stunden auf 120°C erhitzt.

Bei 20°C/ÖV werden das Lösungsmittel und 5,7 mmol (96,6 %) Me₃SiCl abkondensiert. Bei 63 - 65°C/HV siedet ein farbloses Öl, das beim Stehen durchkristallisiert. Ausbeute:

1,2 g (3,3 mmol; 56 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\overline{\text{C}-\text{S}-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_3}$.

Charakterisierung von 2-Chlor-4-trimethylsilyl-5-bis(trimethylsilyl)hydrazono-²1,3,4-thiadiazolin:



farblose Kristalle;

Fp. 33 - 35°C;

Kp. 63 - 65°C/HV;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	35,99	7,41	15,26	366,66 (³⁵ Cl)
gef.	35,98	7,37	15,24	366 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	- 5,5 Hz; -25,1 Hz	2 : 1
Benzol	-10,0 Hz; -20,2 Hz	2 : 1

IR-Spektren: 1590 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=N}}$); 1520 cm⁻¹ st ($\nu_{\text{C=N}}$);

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
366	45,7	(M) ⁺	1 Cl
351	13,0	(M - Me) ⁺	1 Cl
331	1,6	(M - Cl) ⁺	
263	4,3	(M - Me - Me ₄ Si) ⁺	1 Cl
174	10,9	(Me ₃ SiNNSiMe ₃) ⁺	
171	11,4	(Me ₅ Si ₂ NNC) ⁺	
146	16,3	(Me ₆ Si ₂) ⁺	
73	100	(Me ₃ Si) ⁺	

Metastabile peaks:

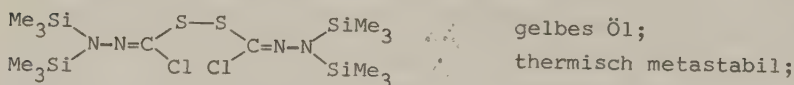
m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
337	336,61	366 ⁺ - 15 → 351 ⁺	Me
290,9	290,70	320 ⁺ - 15 → 305 ⁺	Me
265	264,77	294 ⁺ - 15 → 279 ⁺	Me
197	197,06	351 ⁺ - 88 → 263 ⁺	Me ₄ Si
122,7	122,51	174 ⁺ - 28 → 146 ⁺	N ₂
27,8	27,74	73 ⁺ - 28 → 45 ⁺	H ₂ C=CH ₂

Versuch 118: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid
mit Dischwefeldichlorid (Molverhältnis 2 : 1)

Man tropft eine gelbe Lösung von 1,0 g (7,4 mmol) S_2Cl_2 in 10 ml CCl_4 zu einer auf $-20^\circ C$ gekühlten Lösung von 2,7 g (14,8 mmol) $(Me_3Si)_2N-N\equiv C$ in 30 ml CCl_4 .

Das CCl_4 -Kondensat bis $50^\circ C/HV$ enthält geringe Mengen Me_3SiCl und $(Me_3Si)_2N-N=C=S$. Zurück bleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl. Ausbeute: 3,6 g (7,1 mmol; 96 % d.Th.) $((Me_3Si)_2NNCCl)_2S_2$. Zur Reinigung wird die Substanz bei $-78^\circ C$ aus wenig Ether umkristallisiert (Destillation unter Zersetzung; Versuch 119).

Charakterisierung von Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-chlorid)-C,C'-dithian:



Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	33,11	7,15	11,03	12,63	506,88 (^{35}Cl)
gef.	33,88	7,21	10,90	12,97	506 (MS)

1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen $iTMS$	Flächenverh.
Ether	- 9,0 Hz; -11,1 Hz (beide breit)	1 : 1
Benzol	-11,0 Hz; (-11,8 Hz Schulter)	

TT- 1H -NMR-Spektren: Bei Temperaturen $< 0^\circ C$ spalten die beiden Me_3Si -Signale weiter in unübersichtlicher Weise auf (z.B. bei $-40^\circ C$ in 3 große und 2 kleine Me_3Si -Signale).

HT- 1H -NMR-Spektren: Die beiden breiten, bei Raumtemperatur in Ether auftretenden Me_3Si -Signale koaleszieren bei $+55^\circ C$ (Etherlösung im abgeschmolzenen Rohr). Nach der Messung bei $+82^\circ C$ treten Thermolyseprodukte auf.

IR-Spektrum: 1541 cm^{-1} st; 1558 cm^{-1} m ($\nu_{C=N}$);

Anmerkung: Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 entsteht das gleiche Produkt. Überschüssiges S_2Cl_2 wird zusammen mit CCl_4 abkondensiert.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion	Cl-Muster
506	1	(M) ⁺	2 Cl
288	5,7	((Me ₃ Si) ₂ NNCSCl ₂) ⁺	2 Cl
253	7,8	((Me ₃ Si) ₂ NNCSCl) ⁺	1 Cl
221	14,8	((Me ₃ Si) ₂ NNCCl) ⁺	1 Cl
218	41,1	((Me ₃ Si) ₂ NNCS) ⁺	
203	3,5	(Me ₅ Si ₂ NNCS) ⁺	
113	5,0	(Me ₃ SiNNC) ⁺	
93	16,3	(Me ₂ SiCl) ⁺	1 Cl
86	27,4	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺	
73	100	(Me ₃ Si) ⁺	

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
189,1	189,03	218 ⁺ - 15 → 203 ⁺	Me
169,8	169,59	288 ⁺ - 67 → 221 ⁺	SCl
63,0	62,90	203 ⁺ - 90 → 113 ⁺	Me ₂ SiS
36,4	36,43	203 ⁺ - 117 → 86 ⁺	Me ₂ HSiNCS
33,5	33,47	221 ⁺ - 135 → 86 ⁺	Me ₃ SiNCHCl
24,4	24,44	218 ⁺ - 145 → 73 ⁺	Me ₃ SiN ₂ CS

Versuch 119: Thermolyse von Bis(bis(trimethylsilyl)amino-isocyanidchlorid)-C,C'-dithian

Eine Lösung von 2,7 g (5,3 mmol) ((Me₃Si)₂NNCCl)₂S₂ (Versuch 118) in 15 ml Ether wird in einem abgeschlossenen Rohr vier Stunden auf 90°C erwärmt. Dabei fällt ein orangeroter Feststoff aus und es bilden sich 1,6 mmol Stickstoff.

Die fraktionierende Destillation ergibt bis 20°C/10 Torr Ether und 7,4 mmol Me₃SiCl. Bei 52 - 53°C/ÖV destilliert eine gelbe Flüssigkeit. Ausbeute: 1,0 g (4,6 mmol; 87 % d.Th.) (Me₃Si)₂N-N=C=S. Die Substanz wird bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert. Als Destillationsrückstand verbleibt ein rotbrauner, unlöslicher Feststoff.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat:

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	38,48	8,30	12,82
gef.	38,93	8,03	12,89

Ausführliche Charakterisierung vgl. Versuch 55.

Anmerkungen:

1. Die Photolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_2$ (15 Minuten mit Hg-Lampe) führt zu den gleichen Ergebnissen wie die Thermolyse.
2. Die Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_2$ mit Brom (in CCl_4 ; -20°C) ergibt als Hauptprodukte Me_3SiCl und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$. Bei der Aufarbeitung bildet sich Me_3SiBr .
3. BSD setzt sich mit $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCCl})_2\text{S}_2$ bei $+20^\circ\text{C}$ um: Es bilden sich N_2 , Me_3SiCl , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ und als Sekundärprodukte $\text{Me}_3\text{SiN=C=NSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ (vgl. Versuch 134; Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$).

Versuch 120: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Schwefel

1,3 g (7,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ werden mit vorgetrocknetem Schwefel (im Überschuß) 15 Stunden auf 90°C unter Rühren erwärmt.

Die fraktionierende Destillation des rotbraunen Reaktionsgemischs ergibt bis $20^\circ\text{C}/\text{HV}$ 1,1 mmol $\text{Me}_3\text{SiN=C=NSiMe}_3$, daneben wenig $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN=C=S}$. Bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert ein gelbes Öl. Ausbeute: 1,0 g (2,5 mmol; 74 % d.Th.)

Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$.

Charakterisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion:

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	41,53	8,96	13,84
gef.	42,67	9,26	13,85

Eingehende Charakterisierung vgl. Versuch 125.

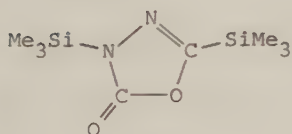
Versuch 121: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid
mit Kohlendioxid

Ein abgeschlossenes Bombenrohr, das 4,02 g (21,06 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$, 1,59 g (36,2 mmol) CO_2 und 15 ml Ether enthält, wird 18 h auf 90°C erwärmt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt an, daß die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{CO}_2$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ im Molverhältnis 17 : 2 : 1 entstanden sind.

Die fraktionierende Destillation liefert bis $30^\circ\text{C}/\text{öV}$ Ether, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$. Bei der anschließenden Fiffidestillation siedet bei $60^\circ\text{C}/\text{HV}$ eine wasserklare Flüssigkeit, die beim Stehen durchkristallisiert. Ausbeute: 3,1 g (13,4 mmol; 62 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{CO}_2$. Die Verbindung läßt sich durch Umkristallisieren bei -78°C aus wenig Ether reinigen.

Der Rückstand enthält neben einigen anderen Produkten eine Substanz (im Gesamtansatz < 5 %), die im Fiffi bei $100^\circ\text{C}/\text{HV}$ zusammen mit Verunreinigungen destilliert werden kann (^1H -NMR-Spektrum: -25,0 Hz; -13,9 Hz; -6,7 Hz; Flächenverh. 1 : 1 : 2; chem. Versch. gegen iTMS in Ether).

Charakterisierung von 2,4-Bis(trimethylsilyl)- Δ^2 1,3,4-oxadiazolin-5-on:



farblose Kristalle;
Fp. $30 - 32^\circ\text{C}$;
Kp. $60^\circ\text{C}/\text{HV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	41,70	7,87	12,16	230,42
gef.	42,88	7,72	12,12	230 (MS)

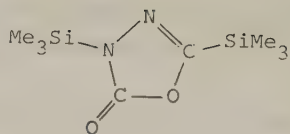
^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-17,8 Hz; -23,3 Hz	1 : 1
Benzol	- 5,2 Hz; -19,4 Hz	1 : 1

IR-Spektrum: 1766 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$);

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
230	16,2	(M) ⁺
188	4,4	(M - NCO) ⁺
186	4,4	(M - CO ₂) ⁺
171	32,3	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺
100	42,6	(Me ₂ SiNCO) ⁺
84	3,0	(Me ₂ SiNC) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺
72	5,9	(H ₂ SiN=C=O) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
157,1	157,21	186 ⁺ - 15 → 171 ⁺	Me
150,4	150,42	230 ⁺ - 44 → 186 ⁺	CO ₂
51,9	51,84	100 ⁺ - 28 → 72 ⁺	H ₂ C=CH ₂
31,2	31,16	171 ⁺ - 98 → 73 ⁺	Me ₂ SiN ₂ C
28,3	28,35	188 ⁺ - 115 → 73 ⁺	Me ₃ SiNCO

Kontrollversuch: Ein Bombenrohr, das 3,12 g (16,8 mmol) (Me₃Si)₂NNC, 0,74 g (16,8 mmol) CO₂ und 10 ml Ether enthält, wird 72 h auf 180°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der dunkelbraunen Reaktionslösung zeigt an, daß Me₃SiN=C=NSiMe₃ unverändert vorliegt.

Folgerung: Die Adduktbildung erfolgt nicht über Me₃SiNCNSiMe₃ (Thermolyseprodukt von (Me₃Si)₂NNC).

Versuch 122: Thermolyse von 2,4-Bis(trimethylsilyl)-Δ²1,3,4-oxadiazolin-5-on:

In einem abgeschmolzenen Rohr wird eine etherische Lösung von (Me₃Si)₂NNC·CO₂ (Versuch 121) 72 Stunden auf 180°C erhitzt. Beim Öffnen der Bombe kann freigesetztes CO₂ qualitativ mit Barytwasser nachgewiesen werden. Laut ¹H-NMR-Spektrum entstehen die Thermolyseprodukte Me₃SiN=C=O und Me₃SiN=C=NSiMe₃ im Molverhältnis 4 : 1.

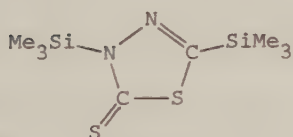
Kontrollversuch: Durch einen parallel laufenden Versuch wird ausgeschlossen, daß $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ bei 180°C thermolysiert ($2 \text{ Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O} \nrightarrow \text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3 + \text{CO}_2$).

Versuch 123: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Schwefelkohlenstoff

Ein abgeschlossenes Bombenrohr, das 6,0 g (32,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$, 3,0 ml (49,8 mmol) CS_2 und 30 ml C_6H_6 enthält, wird 20 Stunden auf 90°C erwärmt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind das Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{CS}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ im Molverhältnis 8 : 1 entstanden.

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $30^\circ\text{C}/\text{HV}$ Benzol, überschüssiges CS_2 und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$. Bei der anschließenden Fiffidestillation geht bei $65^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein gelbes Öl über, das beim Stehen durchkristallisiert. Ausbeute: 5,8 g (22,1 mmol; 69 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{CS}_2$. Zur Abtrennung der farbgebenden Verunreinigungen wird bei -78°C aus Ether umkristallisiert.

Charakterisierung von 2,4-Bis(trimethylsilyl)- Δ^2 1,3,4-thiadiazolin-5-thion:



farblose Kristalle;

Fp. $40 - 44^\circ\text{C}$;

Kp. $65^\circ\text{C}/\text{HV}$;

Analysen:	% C	% H	% N	% S	Mol.-Gew.
ber.	36,60	6,91	10,67	24,43	262,55
gef.	36,53	6,54	10,82	25,49	262 (MS)

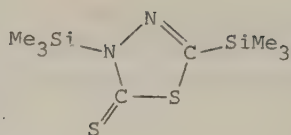
^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	$-19,6 \text{ Hz}; -35,2 \text{ Hz}$	1 : 1
Benzol	$-3,0 \text{ Hz}; -33,8 \text{ Hz}$	1 : 1

Thermolyse vgl. Versuch 124.

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
262	7,8	(M) ⁺
247	9,5	(M - Me) ⁺
171	3,0	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺
131	2,2	(Me ₃ SiNCS) ⁺
116	93,1	(Me ₂ SiNCS) ⁺ ;
88	11,2	(H ₂ SiNCS) ⁺
84	8,6	(Me ₂ SiNC) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
232,5	232,86	262 ⁺ - 15 → 247 ⁺	Me
102,8	102,72	131 ⁺ - 15 → 116 ⁺	Me
66,8	66,76	116 ⁺ - 28 → 88 ⁺	H ₂ C=CH ₂
54,4	54,48	247 ⁺ - 131 → 116 ⁺	Me ₃ SiNCS
51,3	51,36	262 ⁺ - 146 → 116 ⁺	Me ₃ SiSiMe ₃ ?

Kontrollversuch: Durch einen parallel geführten Versuch unter gleichen Bedingungen wird ausgeschlossen, daß Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit CS₂ ein Addukt bildet.

Versuch 124: Thermolyse von 2,4-Bis(trimethylsilyl)-4²1,3,4-thiadiazolin-5-thion:

1,41 g (5,38 mmol) (Me₃Si)₂NNC·CS₂ (Versuch 123) in 10 ml Ether werden in einem Bombenrohr 70 Stunden auf 180°C erhitzt. Nach dieser Zeit schwimmen in der dunkelbraun gefärbten Reaktionslösung schwarze Flocken herum. Laut ¹H-NMR-Spektrum ist eine neue Substanz entstanden.

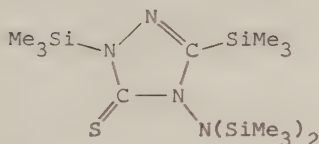
Die fraktionierende Destillation unter Normalbedingungen ergibt bei 34°C Ether und bei 140 - 142°C eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 0,9 g (6,86 mmol; 64 % d.Th.)

Me₃SiN=C=S. Charakterisierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe¹⁶⁸).

Versuch 125: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat

1,34 g (7,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und 1,57 g (7,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ (Versuch 55) in 20 ml Benzol setzen sich - laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum - bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde etwa zur Hälfte, innerhalb 24 Stunden vollständig um. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels bis $20^\circ\text{C}/10$ Torr destilliert man bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein gelbes Öl. Ausbeute: 2,3 g (5,7 mmol; 78 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$.

Charakterisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino-4²1,2,4-triazolin-5-thion:



gelbes Öl;
Kp. $80^\circ\text{C}/\text{HV}$;

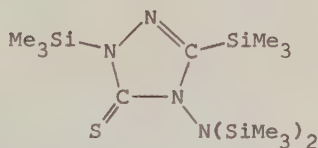
Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	41,53	8,96	13,84	404,88
gef.	41,73	8,62	13,85	404 (MS)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	- 6,0 Hz; -24,5 Hz; -26,3 Hz	2 : 1 : 1
Benzol	-16,2 Hz; -20,6 Hz; -27,2 Hz	2 : 1 : 1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
404	25,6	$(\text{M})^+$
389	6,3	$(\text{M} - \text{Me})^+$
299	1,2	$(\text{M} - \text{Me}_3\text{SiS})^+$
259	11,9	$((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{C})^+$
204	19,4	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCS})^+$
172	33,8	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC})^+$
157	1,9	$(\text{Me}_5\text{Si}_2\text{NC})^+$
116	1,2	$(\text{Me}_2\text{SiNCS})^+$
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$



Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
375	374,56	$404^+ - 15 \rightarrow 389^+$	Me
221,5	221,29	$404^+ - 105 \rightarrow 299^+$	Me_3SiS
166,5	166,04	$404^+ - 145 \rightarrow 259^+$	$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{CS}$
113,8	114,22	$259^+ - 87 \rightarrow 172^+$	Me_3SiN
103,4	103,01	$404^+ - 200 \rightarrow 204^+$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{C}$
33,9	33,94	$157^+ - 84 \rightarrow 73^+$	Me_2SiNC
31	30,98	$172^+ - 99 \rightarrow 73^+$	Me_3SiNC
26,1	26,12	$204^+ - 131 \rightarrow 73^+$	Me_3SiNCS

Versuch 126: Thermolyse von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion:

Eine Etherlösung des Addukts $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ wird in einem abgeschlossenen Rohr 72 h auf 180°C erhitzt. Nach dieser Thermolysezeit ist die Reaktionslösung zwar dunkelbraun geworden, das ^1H -NMR-Spektrum zeigt aber keinerlei Veränderungen an.

Versuch 127: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Phenylisocyanat

Eine etherische Lösung von äquimolaren Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und PhNCO wird in einem Bombenrohr 22 Stunden auf 105°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum entsteht ein Reaktionsgemisch, das $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$, $\text{PhN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ im Molverhältnis 1 : 1 : 0,3 enthält.

Die fraktionierende Destillation liefert bis $30^\circ\text{C}/10$ Torr Ether und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ und bei $30^\circ\text{C}/\text{HV}$ $\text{PhN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und wenig $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$.

Charakterisierung von Phenyl-trimethylsilyl-carbodiimid:

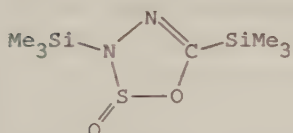
^1H -NMR-Spektren: Chem. Versch. gegen iTMS (Me_3Si -Bereich) -15,7 Hz (Ether); -3,2 Hz (Benzol); authentische Probe ^{190).}

Versuch 128: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit Schwefeldioxid

3,0 g (16,1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ werden bei $+20^\circ\text{C}$ in einer SO_2 -Atmosphäre (1 atm) eine Stunde lang gerührt.

Das entstandene gelbe Öl wird bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert. Wegen der Zersetzlichkeit des Produkts kondensiert man das Lösungsmittel bei $-40^\circ\text{C}/\text{HV}$ ab. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 2,6 g (10,4 mmol; 65 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{SO}_2$.

Charakterisierung von 3,5-Bis(trimethylsilyl)- Δ^4 1-oxa-2-thia-3,4-diazolin-2-on:



farblose Flüssigkeit;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	33,57	7,24	11,18
gef.	34,78	7,60	11,26

^1H -NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-19,3 Hz; -22,6 Hz	1 : 1
Benzol	- 9,7 Hz; -17,8 Hz	1 : 1

IR-Spektrum: 1556 cm^{-1} m ($\nu_{\text{C=N}}$);

Massenspektrum: Im Massenspektrum kann der Molekülpeak nicht beobachtet werden. Dafür treten die Zerfallsprodukte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und SO_2 auf. Sehr intensiv ist auch der peak $(\text{M} - \text{Me})^+$ von $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$.

Anmerkungen:

1. Leitet man SO_2 durch eine etherische Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$, so beobachtet man keine Adduktbildung.
2. Eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen der Edukte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und SO_2 in Ether in

Bombenrohren zeigt, daß für die Bildung des Addukts ein minimaler Partialdruck an SO_2 notwendig ist.

3. Am ziehenden HV läßt sich das Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{SO}_2$ nur zum Teil unzersetzt (23 %) neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ (68 %) und $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (8 %) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage kondensieren. In einer nachgeschalteten, auf -196°C gekühlten Falle findet man SO_2 .

Versuch 129: Thermolyse von 3,5-Bis(trimethylsilyl)- Δ^4 1-oxa-2-thia-3,4-diazclin-2-on:

Eine Lösung von 1,6 g (6,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{SO}_2$ (Versuch 128) in 8 ml Ether wird in einem abgeschlossenen Rohr (25 ml Volumen) 5 Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei bilden sich 4,8 mmol Gas (N_2 , CO (Nachweis IR-spektroskopisch)). Laut ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung sind $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (2,2 mmol), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (0,3 mmol), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ (1,5 mmol), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ (0,5 mmol), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (0,5 mmol) sowie eine in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und andere Produkte (SO_2 ?) zerfallende, noch nicht identifizierte Substanz (^1H -NMR: $-16,8$ Hz (Ether); $-11,6$ Hz (Benzol); chem. Versch. gegen iTMS) entstanden.

Bis $+20^\circ\text{C}/10$ Torr werden SO_2 (Geruch), $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (3,6 mmol; höherer Wert durch die Zersetzung der unbekannten Substanz), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ (0,5 mmol) und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (0,5 mmol) abkondensiert. Die Fraktion bis $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ enthält $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ (1,3 mmol) und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (0,2 mmol). Als Rückstand bleibt ein orangefarbener Feststoff (u.a. Schwefel).

Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{SO}_2$ unter SO_2 -Druck

In einem abgeschmolzenen Rohr werden 0,38 g (1,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}\cdot\text{SO}_2$ und 0,24 g (3,7 mmol) SO_2 eine Stunde auf 80°C erhitzt. Es werden 1,1 mmol Gas nachgewiesen (N_2 , CO). Im Vergleich zur Thermolyse ohne SO_2 -Druck fällt auf, daß die Thermolysereaktion schneller abläuft und daß das ^1H -NMR-

Signalflächenverhältnis der Me_3Si -Protonen von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O})$: $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS} + \text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3)$: (unbekannte Substanz) nahezu 1 : 1 : 1 ist.

Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot \text{SO}_2$ in Gegenwart von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$

Eine Lösung von 1,0 g (4,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot \text{SO}_2$, 1,5 g (8,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und 15 ml Ether wird in einem abgeschmolzenen Rohr 15 h auf 80°C erhitzt. 3,4 mmol Gas (N_2 , CO) sind entstanden.

Bis $30^\circ\text{C}/\text{HV}$ wird ein Gemisch von Ether, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (3,6 mmol), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ (3,2 mmol), $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ (2,1 mmol), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (1,1 mmol) und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (0,7 mmol) abkondensiert. Bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ sieden als gelbes Öl 2,1 mmol Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ (Zum besseren Verständnis der entstandenen Produkte vgl. Versuche 125 und 130).

Versuch 130: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid mit N-Trimethylsilyl-sulfinylimin (Molverhältnis 3 : 1)

Eine Lösung von 3,9 g (21,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und 0,95 g (7,0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ in 20 ml Ether wird im abgeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 90°C erwärmt. Dabei entstehen 6,1 mmol Stickstoff. Laut ^1H -NMR-Spektrum enthält das orangefarbene Reaktionsgemisch das Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und Me_3SiCN im Molverhältnis 1 : 1 : 1 (Zu etwa 10 % bildet sich das Thermolyseprodukt $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$).

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $30^\circ\text{C}/\text{HV}$ Ether, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (0,5 mmol), $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ (6,0 mmol), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (6,1 mmol) und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (2,3 mmol), bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ 1,9 g (4,7 mmol; 67 % d.Th.) gelbes Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$.

Charakterisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})\text{NNCS}$ gelbes Öl; Kp. $80^\circ\text{C}/\text{HV}$;

Eingehende Charakterisierung vgl. Versuch 125.

Versuch 131: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid
mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

Eine Lösung von 1,9 g (10,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und 2,1 g (10,2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ in 15 ml Ether wird in einem abgeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 100°C erhitzt. Es entstehen 2,9 mmol Stickstoff.

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $20^\circ\text{C}/10$ Torr Ether und Me_3SiCN (3,0 mmol), bis $50^\circ\text{C}/0,1$ Torr ein Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ (1,4 mmol), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ (1,7 mmol), überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ (6,3 mmol) und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (3,1 mmol), bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ gelbes Addukt (1,7 mmol; 33 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$.

Charakterisierung der Hauptprodukte:

- a) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino-
- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion vgl. Versuch 125;
- b) Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3$
vgl. Versuch 40.

Versuch 132: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)-
hydrazindithiocarboxylat mit Thionylchlorid

Man tropft eine Lösung von 3,7 ml (51,1 mmol) SOCl_2 in 15 ml Ether zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 13,5 g (51,1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{Li}_2$ (Versuch 63) in 100 ml Ether. Es entsteht ein gelbes Reaktionsgemisch mit einem voluminösen Festkörper. Der Ansatz erwärmt sich langsam auf Raumtemperatur. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind Me_3SiCl und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{C}=\text{S}$ im Molverhältnis 1,2 : 1 entstanden. Nach dem Abfristen des Feststoffs kondensiert man bei 20°C am ÖV ab (Ether, Me_3SiCl , starker SO_2 -Geruch). Bei $52 - 53^\circ\text{C}$ am ÖV siedet eine gelbe Flüssigkeit. Ausbeute: 1,8 g (8,3 mmol; 16 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyarat vgl. Versuch 55.

Anmerkungen:

1. Auf dem beschriebenen Weg ist $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ präparativ zugänglich (leider nur in schlechten Ausbeuten). Als vorteilhaft erweist sich bei diesem Verfahren, daß kein $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ entsteht (Es ist "geruchsfreundlich").
2. Wenn man die Reaktion bei $+20^\circ\text{C}$ durchführt, bildet sich etwa die gleiche Menge Me_3SiCl als Nebenprodukt.

Versuch 133: Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat bei 20°C

Man läßt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ in Reinsubstanz 10 Tage bei $+20^\circ\text{C}$ stehen. Die ursprünglich gelbe Farbe der Substanz vertieft sich im Laufe der Tage. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt an, daß sich nach 10 Tagen 75 % der Ausgangssubstanz zersetzt haben und daß zwei Substanzen im Molverhältnis 1 : 1 entstanden sind.

Die fraktionierende Destillation ergibt bei $52 - 53^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ und bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein gelbes Öl (1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion). Aus dem öligen Rückstand werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Ether bei -78°C weiße Kristalle isoliert (2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dithion).

Charakterisierung der isolierten Produkte:

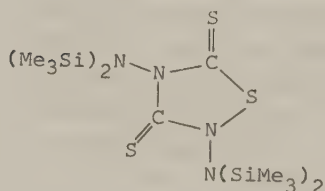
- a) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 1,2,4-triazolin-5-thion

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ gelbes Öl;
Kp. $80^\circ\text{C}/\text{HV}$;

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	41,53	8,96	13,84
gef.	43,13	8,59	13,75

Eingehendere Charakterisierung der Verbindung vgl. Versuch 125.

b) 2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dithion



farblose Kristalle;
Fp. 87 - 88°C;
Kp. 120°C/HV (unter teil-
weiser Isomerisierung);

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	35,85	7,74	11,95	469,01
gef.	36,25	7,56	12,26	468 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-16,4 Hz; -16,9 Hz	1 : 1
Benzol	- 9,0 Hz; -23,0 Hz	1 : 1

IR-Spektrum: keine $\nu_{C=N}$;

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Int.	Ion
468	32,8	(M) ⁺
453	11,3	(M - Me) ⁺
322	3,8	(M - Me ₆ Si ₂) ⁺
307	6,5	(Me ₅ Si ₂ N ₄ C ₂ S ₃) ⁺
291	8,6	(Me ₆ Si ₂ HN ₄ C ₂ S ₂) ⁺
274	2,7	(Me ₄ CH ₂ Si ₂ N ₄ C ₂ S ₂) ⁺
250	11,8	((Me ₃ Si) ₂ N ₂ CS ₂) ⁺
235	5,9	(Me ₅ Si ₂ N ₂ CS ₂) ⁺
218	11,8	((Me ₃ Si) ₂ NNCS) ⁺
203	2,2	(Me ₅ Si ₂ NNCS) ⁺
191	25,8	(Me ₅ CH ₂ Si ₂ NS) ⁺
171	17,8	(Me ₅ Si ₂ N ₂ C) ⁺
163	32,3	(Me ₅ Si ₂ S) ⁺
130	43,0	(Me ₄ Si ₂ N) ⁺
86	22,1	(Me ₂ SiNCH ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺
59	35,5	(Me ₂ SiH) ⁺

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
438	438,48	$468^+ - 15 \rightarrow 453^+$	Me
278	277,73	$307^+ - 15 \rightarrow 292^+$	Me
245	244,55	$307^+ - 33 \rightarrow 274^+$	SH
221,5	221,55	$468^+ - 146 \rightarrow 322^+$	$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$
122	121,91	$453^+ - 218 \rightarrow 235^+$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$
113	113,06	$235^+ - 72 \rightarrow 163^+$	CN_2S
78	77,95	$468^+ - 277 \rightarrow 191^+$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2\text{HN}_3\text{S}_2$
36,5	36,43	$203^+ - 117 \rightarrow 86^+$	Me_2HSiNCS

Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat in Reinsubstanz bei 110°C

Eine Probe von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ wird 2 1/2 Stunden auf 110°C erhitzt. Sie färbt sich in dieser Zeit schwarz. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind als Thermolyseprodukte entstanden: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (18 %), $\text{Me}_3\text{SiN=C=NSiMe}_3$ (46 %), 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino-4²1,2,4-triazolin-5-thion (9 %) und 2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dithion (27 %) (Signalflächenprozente).

Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat in Lösung bei 110°C

Eine Etherlösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C=S}$ wird im abgeschlossenen Rohr 2 1/2 Stunden auf 110°C erhitzt. Die schwarze Lösung enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Thermolyseprodukte $\text{Me}_3\text{SiN=C=NSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ im Molverhältnis 9 : 1. Schwefel fällt aus.

Kinetische Untersuchungen der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ in Lösung wurden mit folgenden Proben gemacht:

- in Ether bei 110°C und bei 120°C
- in Ether bei 110°C mit Schwefelzusatz
- in CS_2 bei 110°C mit Schwefelzusatz

Die graphische Auswertung der Meßreihen ergab, daß Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat nach höherer als der 1. Reaktionsordnung zerfällt. Der Schwefelzusatz ist ohne Effekt.

Versuch 134: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat mit Bis(trimethylsilyl)diimin

Bei -78°C wird am Gabelstück eine Lösung von 11,8 mmol BSD in 20 ml Ether portionsweise zu einer Lösung von 2,6 g (11,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ in 20 ml Ether gegeben. Beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemischs entstehen 11,2 mmol Stickstoff.

Die fraktionierende Destillation ergibt bis $20^{\circ}\text{C}/10$ Torr das Lösungsmittel und bei $50^{\circ}\text{C}/10$ Torr ein Gemisch von 10,1 mmol (85 %) $\text{Me}_3\text{SiSiSiMe}_3$ und 10,1 mmol $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$. Beide Substanzen können wegen des nahezu gleichen Siedepunktes nicht getrennt werden. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischen Proben.

Versuch 135: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat mit Imidazol

Eine Lösung von 0,63 g (9,2 mmol) Imidazol in 25 ml CH_2Cl_2 wird bei $+20^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 2,0 g (9,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach dem Abkondensieren des CH_2Cl_2 bei $+20^{\circ}\text{C}/10$ Torr destilliert man bei $30^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ eine wasserklare Flüssigkeit (Trimethylsilyl-imidazol). Der feste Rückstand wurde nicht untersucht.

Charakterisierung von N-Trimethylsilyl-imidazol:

$\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_2-\text{SiMe}_3$ wasserklare Flüssigkeit;
Kp. $30^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ ($91^{\circ}\text{C}/12$ Torr¹⁹¹);

Analysen:	% C	% H	% N	Mol.-Gew.
ber.	51,38	8,62	19,97	140,26
gef.	50,35	8,48	20,24	140 (MS)

¹H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung gegen iTMS
 $-25,6$ Hz (Ether); $+1,9$ Hz (Benzol);

Spektrenvergleich mit authentischer Probe: IR¹⁹²).

Versuch 136: Umsetzung von Lithium-hexamethyldisilazan mit
Dischwefeldichlorid (Molverhältnis 2 : 1)

Eine Lösung von 13,3 g (98,5 mmol) S_2Cl_2 in 50 ml Ether wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 47,5 g (197,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in 250 ml Ether getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf $+20^\circ\text{C}$ kommen.

Nach dem Abfritten des entstandenen LiCl kondensiert man das Lösungsmittel bei $20^\circ\text{C}/10$ Torr ab. Bei $85 - 88^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert ein gelbes Öl. Ausbeute: 34,7 g (90,4 mmol; 92 % d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$. Die farbgebenden Komponenten werden durch Umkristallisieren aus Ether bei -78°C abgetrennt.

Charakterisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)diamino-
disulfan:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-S-N}(\text{SiMe}_3)_2$	farbloses Öl;
	Kp. $85 - 88^\circ\text{C}/\text{HV}$;

Weitere Charakterisierung vgl. Versuch 105.

Anmerkung: Im Gegensatz zu Literaturangaben⁹⁵⁾ (Verwendung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$; Ausbeute 10 %) verläuft die Reaktion unter den beschriebenen Bedingungen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ quantitativ.

D. Anhang: Schwingungsspektren einiger Verbindungen

Trimethylsilylsubstituierte Elementwasserstoffe erweisen sich häufig als thermostabile Modelle für die thermolabilen und daher häufig unbekannten, zugrundeliegenden Elementwasserstoffe. Auch die Schwingungsspektren silylsubstituierter Elementwasserstoffe zeigen im Gerüstschwingungsbereich, der sich nach Abzug der bekannten und lagekonstanten Me_3Si -Schwingungen allgemein leicht ermitteln läßt, häufig Übereinstimmung mit den entsprechenden Schwingungen der Elementwasserstoffe. Wegen seiner Masse wirkt das Si-Atom der Me_3Si -Gruppen nämlich als ausgeprägte "Kopplungsbremse". Bei silylsubstituierten Molekülen zerfallen deshalb die Schwingungsspektren in die Absorptionen der Me_3Si -Gruppen und die des Molekülgrundgerüsts. Nach dem Separieren der inneren Schwingungen der Me_3Si -Gruppe können deshalb unter gewissen Vorbehalten (Wechselwirkungen benachbarter, gleichrassiger Schwingungen) Zuordnungen der Gerüstschwingungen kleiner Moleküle getroffen werden.

In den folgenden Tabellen werden die Schwingungsspektren einiger markanter "kleiner Moleküle" der vorliegenden Arbeit beschrieben. Die getroffenen Zuordnungen stützen sich auf die Beschreibung der Grundschiebungen kleiner Moleküle (z.B. $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$, $\text{Hal}_2\text{C}=\text{X}$) und auf publizierte Werte von Me_3Si -Verbindungen⁸⁰⁾:

Tabelle 22: Infrarot- und Raman-Spektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (Vergleichsspektrum $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$ ¹⁹⁸⁾).

Tabelle 23: Infrarotspektren von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{CXX}'$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Als Vergleichsspektren dienen: $\text{Me}_2\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$ ¹⁸²⁾, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ¹⁹³⁾, $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ ¹⁹³⁾, $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ ¹⁹⁴⁾, $\text{FClC}=\text{O}$ ¹⁹⁵⁾, $\text{FClC}=\text{S}$ ¹⁹⁶⁾ und $\text{Br}_2\text{C}=\text{O}$ ¹⁹⁷⁾.

Tabelle 24: Infrarotspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SSiMe}_3$ im Vergleich mit IR- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁷⁹⁾.

Tabelle 25: Infrarot- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ im Vergleich mit dem IR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ ¹⁰³⁾.

Tabelle 26: Infrarot- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$.

Tabelle 22: Infrarot- und Raman-Spektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (Wellenzahlen in cm^{-1})

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{N}\equiv\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
2962 st	2964 st	2960 st	2963 s	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2902 m	2905 sst	2900 m	2900 sst	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
a)	2100 st			$\nu \text{N}\equiv\text{C}$
			2192 m ^{b)}	
		2065 sst	2084 st	$\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{C}=\text{S}$
1445 s		1440 s		$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1412 m	1412 ss	1410 m	1410 s	
1270 Sch		1266 Sch	1263 ss	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1258 sst	1260 ss	1253 sst		
			1193 ss	
1032 st	a)	1102 sst	1100 m	$\nu \text{N}=\text{N}$
		1080 Sch	1080 m	$\nu_{\text{s}} \text{N}=\text{C}=\text{S}$
929 sst	928 ss	911 sst		$\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$
		868 st		
850 sst	850 ss	846 sst	847 ss	$\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$
828 st		821 st		
			786 ss	
760 st	756 ss	756 st	751 ss	$\rho_{\text{s}} \text{CH}_3$
695 m	697 ss	689 m	692 ss	$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$
647 s	650 m			$\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$
626 m	628 s Sch	633 ss	639 st	
		621 m		
		520 s Sch		$\nu_{\text{s}} \text{Si}_2\text{N}$
		486 m br.	479 s	$\delta' \text{N}=\text{C}=\text{S}$
458 s	460 m			$\nu_{\text{s}} \text{Si}_2\text{N}$
437 m	437 s Sch	403 m	410 s	$\delta' \text{NNC}$
a) nicht beobachtbar; b) Erläuterung vgl. Kap. 2.3.3.3.				

Abbildungen der IR-Spektren: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ Kap. 2.3.2.3.

Abb. 3; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ Kap. 2.3.3.3. Abb. 4.

Tabelle 23: Infrarotspektren von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CXX}'$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{SiMe}_3$) (Wellenzahlen in cm^{-1})

$\text{R}_2\text{N-N=CH}_2$	$\text{R}_2\text{N-N=CF}_2$	$\text{R}_2\text{N-N=CFCl}$	$\text{R}_2\text{N-N=CCl}_2$ 12)	$\text{R}_2\text{N-N=CBr}_2$	Zuordnung
3050 s					
2980 ss Sch					$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2950 sst	2960 sst	2960 sst	2970 sst	2958 sst	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
2890 m	2900 m	2905 m	2903 m	2900 m	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
1583 st	1721 sst	1648 sst	1562 sst	1535 sst	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1440 s	1440 s	1440 s	1446 s	1440 s	$\nu_{\text{s}} \text{C=N}$
1400 m	1402 m	1408 m	1410 m	1400 m	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
	1280 sst				
	1260 st Sch				$\nu_{\text{as}} \text{CF}_2$
1250 sst	1250 sst	1250 sst	1251 sst	1250 sst	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1184 s					
		1169 sst			$\nu_{\text{as}} \text{CFCl}$
		1101 m			
979 st	1053 sst	1016 st	1010 sst	996 sst	$\nu_{\text{N-N}}$
948 st	961 sst	942 sst	943 sst	926 sst	$\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$
	910 st				
			914 sst		$\nu_{\text{as}} \text{CCl}_2$
861 m		876 st	869 sst	868 st Sch	
838 sst	840 sst	843 sst	843 sst	840 sst	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
822 st	820 st	822 st	823 sst	821 st	

Tabelle 23 (Fortsetzung): Infrarotspektren von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=CXX}'$,
 ($\text{X}, \text{X}' = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{SiMe}_3$; Wellenzahlen in cm^{-1})

$\text{R}_2\text{N-N=CH}_2$	$\text{R}_2\text{N-N=CF}_2$	$\text{R}_2\text{N-N=CFC1}$	$\text{R}_2\text{N-N=CCl}_2^{12)}$	$\text{R}_2\text{N-N=CBr}_2$	Zuordnung
		791 s	Sch		
758 m	768 s	772 s	767 m	765 m	$\nu_s \text{ CH}_3$
740 m	754 m	756 m	756 st	753 st	
		719 st			
686 st	681 m	688 m	687 st	687 st	$\nu_{\text{as}} \text{ SiC}_3$
651 m	651 s	648 m	660 m	651 m	$\nu_s \text{ SiC}_3$
623 st	619 s	621 m	622	620 m	
			622 st		$\nu_s \text{ CCl}_2$
529 st	562 s	561 m	573 s	555 m	$\nu_s \text{ Si}_2\text{N}$
			523 m		ν_{CCl_2}
		448 m		501 m	
		409 s		481 m	$\nu_s \text{ CBr}_2$
437 m	434 s	381 m	387 m	357 m	$\delta \text{ NNC}$
	415 s				
			365 st		$\delta_{\text{as}} \text{ CCl}_2$
346 m	371 st	346 s	348 st	330 m	$\delta \text{ SiC}_3$
	302 m	301 s			
			267 sst		$\delta_s \text{ CCl}_2$

Tabelle 24: Infrarotspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-SSiMe}_3$ im Vergleich mit IR- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁷⁹⁾ (Wellenzahlen in cm^{-1})

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}-\text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{S-SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}-\text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$		
IR	IR	Raman	Zuordnung
2955 sst	2948 sst	2955	$\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$
2900 st	2895 st	2870	$\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$
1438 m	1432 m		$\sigma_{\text{as}} \text{ CH}_3$
1400 m	1397 m	1414	
1260 Sch	1265 Sch	1270	$\sigma_{\text{s}} \text{ CH}_3$
1243 sst	1250 sst	1249	
1041 st		1039	$\nu \text{ N-N}$
930 sst	925 sst	928	$\nu_{\text{as}} \text{ Si}_2\text{N}$
858 st Sch			
835 sst	840 sst	834	$\rho_{\text{as}} \text{ CH}_3$
	818 st Sch	817	
761 m	772 m		$\rho_{\text{s}} \text{ CH}_3$
748 st	754 m		
	744 m Sch	744	
675 st	672 st	677	$\nu_{\text{as}} \text{ SiC}_3$
665 s Sch	663 m Sch	653	
625 m			$\nu_{\text{s}} \text{ SiC}_3$
615 s	618 m		
588 ss			
578 s	579 m		$\nu_{\text{s}} \text{ Si}_2\text{N}$
459 m			$\nu \text{ S-Si}$
418 s		411	
391 st	382 st	383	$\sigma_{\text{as}} \text{ Si}_2\text{N}$
348 m			
313 m			
289 s	289 s	289	$\sigma_{\text{s}} \text{ Si}_2\text{N}$
240 m			

Abbildungen der IR-Spektren: Kap. 2.2.2.3. Abb. 1a und 1b.

Tabelle 25: Infrarot- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$
im Vergleich mit dem Infrarotspektrum von
 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}^{103}$

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{S}-\text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	
IR	Raman	IR	Zuordnung
2958 st	2958 st	2957 m	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2900 m	2900 sst	2898 s	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1437 s	1440 s	1430 s	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1400 m	1410 m	1405 ss	
		1292 ss Sch	
1260 Sch	1262 s	1264 st	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1247 sst	1250 s	1249 sst	
930 st		916 sst	$\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$
916 m Sch			$\nu_{\text{N-S}}$
882 m	884 ss		
840 sst	840 s	844 sst	$\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$
		820 m	
752 st	752 s	753 m	$\rho_{\text{s}} \text{CH}_3$
681 st	684 m	675 m	$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$
641 s	643 st p		
628 m	627 st p		$\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$
618 s		620 m	
459 st	452 st p		$\nu_{\text{S-Si}}$
		430 ss	$\nu_{\text{s}} \text{Si}_3\text{N}$
		402 st	$\tau \text{Si}_3\text{N}$
350 m	355 m p	336 s	ρSiC_3
310 s	316 ss p	294 ss	$\delta_{\text{s}} \text{SiC}_3$
277 s			
		244 st	$\sigma \text{Si}_3\text{N}$

Abbildungen der IR-Spektren: Kap. 2.3.1.3. Abb. 2a und 2b.

Wellenzahlen in cm^{-1} ; sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; ss = sehr schwach; Sch = Schulter; p = pol.

Tabelle 26: Infrarot- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$

IR-Spektrum	Raman-Spektrum	Zuordnung
2960 sst	2959 st	$\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$
2900 st	2900 sst	$\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$
2136 st scharf	2136 st scharf	$\nu \text{ C}\equiv\text{N}$
1445 s		
1405 m	1412 ss	$\rho_{\text{as}} \text{ CH}_3$
1266 Sch	1268 ss	
1255 sst	1256 ss	$\rho_{\text{s}} \text{ CH}_3$
894 st		$\nu_{\text{as}} \text{ Si}_2\text{N}$
876 sst	875 ss	
845 sst	835 ss	
820 st		$\rho_{\text{as}} \text{ CH}_3$
757 st	752 ss	$\rho_{\text{s}} \text{ CH}_3$
686 st	690 ss	$\nu_{\text{as}} \text{ SiC}_3$
641 m	647 st	$\nu_{\text{s}} \text{ SiC}_3$
620 m		
491 s	496 ss	$\nu_{\text{s}} \text{ Si}_2\text{N}$
415 s br.	416 m	
398 m		
342 st		
281 m		$\rho_{\text{s}} \text{ SiC}_3$

Abbildung des IR-Spektrums: Kapitel 2.3.5.3. Abb. 5.

Wellenzahlen in cm^{-1} ; Intensitäten: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; ss = sehr schwach; Sch = Schulter; br. = breit.

E. Zusammenfassung der Ergebnisse

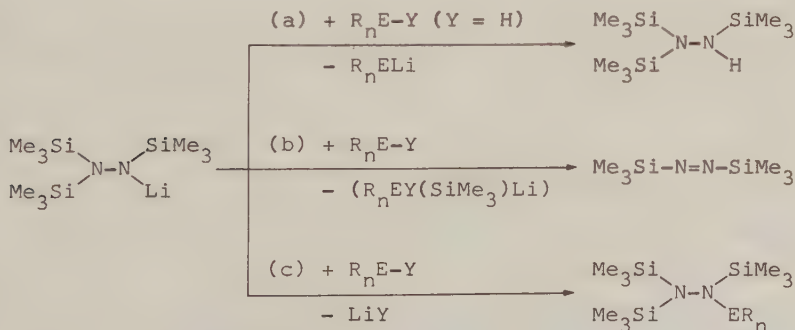
1. Reaktivität von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (LiTrSH) und Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD)

Die Reaktivität von LiTrSH und BSD gegenüber Nichtmetall-elementhalogeniden R_nE-Y und -chalkogeniden $R_nE=Y$ wurde eingehend untersucht:

1.1. Reaktivität von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid

LiTrSH wirkt auf drei Wegen als

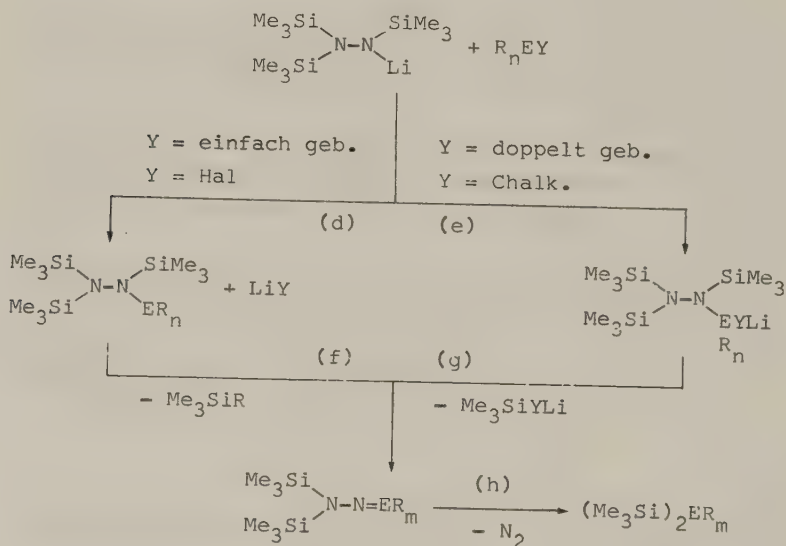
- Deprotonierungsmittel. Als Brönsted-Base entzieht LiTrSH protonenaktiven Verbindungen den Wasserstoff (Kap. 1.1.1. und 1.2.1.1.).
- Reduktionsmittel (Silylierungsmittel). Mit geeigneten Oxidationsmitteln läßt sich LiTrSH in BSD überführen, wobei es eine Me_3Si -Gruppe an das Oxidationsmittel abgibt (Kapitel 1.3.).
- Hydrazidierungsmittel. Bei Substitutionsreaktionen fungiert LiTrSH als eintretende Gruppe (Kap. 1.1. und 1.2.).



Zur Konkretisierung der drei Reaktionswege werden einige Beispiele vorgestellt:

Reaktionsweg	(a)	(b)	(c)
R_nEY	$HCCl_3$	CBr_4	$RSHal$
	H_2CBr_2	C_2Cl_6	PCl_3

Am umfassendsten wurde der Reaktionstyp (c) bearbeitet. Die erhaltenen bzw. als Primärprodukte postulierten Hydrazine gingen durch Sekundärreaktionen (Thermolysen, intramolekulare Redoxreaktionen) in Silylderivate von unbekannten Grundkörpern (Pseudohalogenamine, Thiohydroxylamin, Thiohydroxylhydrazin) - wie nachfolgend schematisierend zusammengefaßt - über:



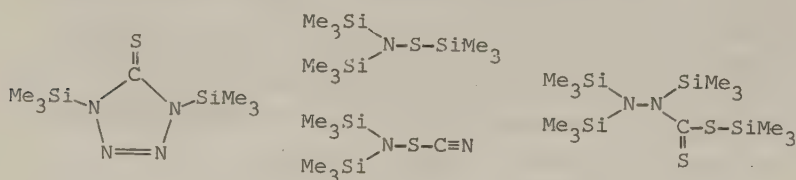
Zum besseren Verständnis seien Beispiele für die einzelnen Reaktionstypen angegeben:

Reaktionstyp	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
R_nEY	PCl_3	CS_2	CCl_4	$CS_2 \Delta T$	$Me_3SiN=S=NSiMe_3$

Zur Konkretisierung der einzelnen Reaktionswege werden wieder einige Beispiele angegeben:

Weg	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
R_nEY	$RN=S=O$ $RSHal$	$R_2C=O$ $PhN=C=O$	LiR $(Me_3Si)_2NP=NSiMe_3$	$(O=C=S)$	$CHal_4$

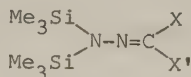
Hervorgehoben sei die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit CS_2 , die in komplexer Reaktionsweise u.a. folgende Produkte ergibt:



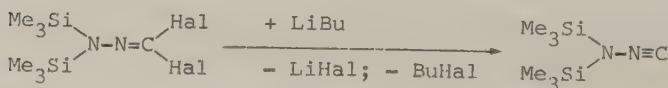
2. Charakterisierung einiger Produkte der in Kapitel 1 beschriebenen Umsetzungen

2.1. Bis(trimethylsilyl)hydrazine des Typs $(Me_3Si)_2N-N=ER_n$

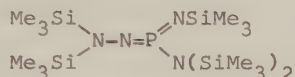
Die nach verschiedenen Methoden dargestellten Bis(trimethylsilyl)hydrazine des Typs



(X, X' = H, F, Cl, Br, Cl/SR, R'/OSiMe₃ usw.) wurden eingehend charakterisiert. Unter den Reaktionen ist insbesondere folgende, zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid $(Me_3Si)_2N-N\equiv C$ führende Umsetzung von Interesse (Kapitel 2.1.1.):

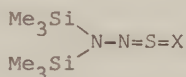


Bei der Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=NSiMe}_3$ bildet sich



eine Verbindung mit dreifach koordiniertem, fünfwertigem Phosphor (Kapitel 2.1.2.).

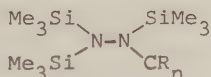
Die Hydrazinverbindungen des Typs



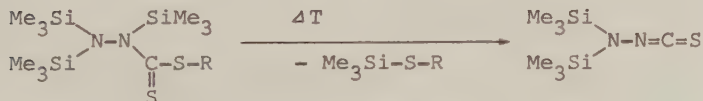
($\text{X} = \text{O}, \text{NSiMe}_3, \text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$) sind thermolabil und zerfallen in Derivate $\text{Me}_3\text{Si-S-X-SiMe}_3$ (Kapitel 2.1.3.).

2.2. Tris(trimethylsilyl)hydrazine des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-ER}_n$

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Reaktivität von Organyl-tris(trimethylsilyl)hydrazinen (Kapitel 2.2.1.)

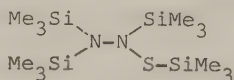


wurden bei Thermolysen von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dithiocarbonsäure-Derivaten präparative Methoden zur Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat gefunden ($\text{R} = \text{Li}, \text{SiMe}_3$):



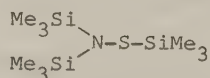
Unter den erstmals dargestellten Sulfenyl-tris(trimethylsilyl)hydrazinen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-S-R}$ wurde insbesondere Tetra-kis(trimethylsilyl)sulfenylhydrazin, das persilylierte

Derivat des unbekannten Thiohydroxylhydrazins $\text{H}_3\text{N}_2\text{-SH}$, eigenschaftsmäßig näher untersucht (Kapitel 2.2.2.):

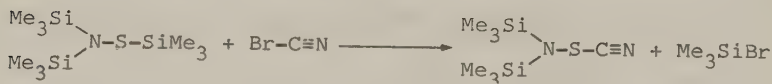


2.3. Bis(trimethylsilyl)amine des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-ER}_n$

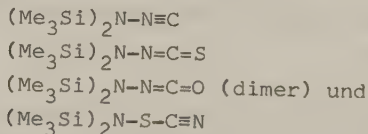
Bis(trimethylsilyl)aminosulfane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-R}$ wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert (Kapitel 2.3.1.). Eingehender untersucht wurde insbesondere Tris(trimethylsilyl)-thiohydroxylamin, das vallsilylierte Derivat des unbekannten Thiohydroxylamins



Die Umsetzung mit Bromcyan ergab Bis(trimethylsilyl)aminothiocyanat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-S-C}\equiv\text{N}$:



Die erstmals dargestellten Pseudohalogenamine



wurden charakterisiert und zum Teil bezüglich ihrer Reaktivität ausführlich beschrieben (Kap. 2.3.2. - 2.3.6.).

Insbesondere die Reaktivität von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid wurde intensiv untersucht (Kapitel 2.3.2.):

α -Additionen an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}\equiv\text{C}$ lieferten Verbindungen des Typs

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{CXX}'$ (z.B. Umsetzungen mit Halogenen, Sulfonylhalogeniden). Bei diesen Untersuchungen gelang die Sulfurierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ indirekt durch Reaktion mit S_2Cl_2 und anschließende Thermolyse des erhaltenen Produkts. Darüber hinaus bildet $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}$ als "1,3-Dipol" mit Doppelbindungssystemen $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ Heterocyclen,



die thermisch auf verschiedenen Wegen zerfallen (Kapitel 2.3.2.).

F. Literaturverzeichnis

- 1) N.Wiberg, E.Weinberg und W.-Ch.Joo, Chem. Ber. 107, 1764 (1974)
- 2) N.Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971)
- 3) Th.Kauffmann, Angew. Chem. 76, 206 (1964)
- 4) K.Seppelt und W.Sundermeyer, Chem. Ber. 103, 3939 (1970)
- 5) N.Wiberg, W.-Ch.Joo und W.Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968)
- 6) K.Seppelt und W.Sundermeyer, Chem. Ber. 102, 1247 (1969)
- 7) G.Schwenk, Dissertation München 1970
- 8) M.Veith, Dissertation München 1971
- 9) G.Ziegler, Dissertation München 1977
- 10) G.Fischer, Dissertation München 1977
- 11) G.Köbrich und H.R.Merkle, Chem. Ber. 99, 1782 (1966);
G.Köbrich und R.H.Fischer, Chem. Ber. 101, 3208 (1968)
- 12) W.Uhlenbrock, Dissertation München 1971
- 13) G.Becker, Z. anorg. allg. Chem. 423, 242 (1976)
- 14) G.Becker und G.Gutekunst, Angew. Chem. 89, 477 (1977)
- 15) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, J. Organometal. Chem. 70, 239 (1974)
- 16) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 3989 (1971)
- 17) E.Hengge und N.Holtschmidt, J. Organometal. Chem. 12, P5 (1968)
- 18) D.Martin, K.Witke, P.Reich und K.Nadolski, Chem. Ber. 101, 3185 (1968)
- 19) N.Wiberg und G.Schwenk, unveröffentlicht
- 20) T.Murakawa, K.Fujii, S.Murai und S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 2520 (1972)
- 21) E.Hengge und B.Weinhardt, Monatsh. Chem. 105, 1275 (1974)
- 22) N.Wiberg und G.Schwenk, Chem. Ber. 104, 3986 (1971)
- 23) G.Hübner, Anorganisches Fortgeschrittenenpraktikum, Universität München 1971

- 24) H.Quast und L.Bieber, Angew. Chem. 87, 422 (1975)
- 25) E.Niecke und O.J.Scherer, Nachr. Chem. Techn. 23, 395 (1975)
- 26) E.Niecke und W.Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973)
Herrn Dr. E.Niecke danke ich für eine Substanzprobe.
- 27) W.Zeiß, Dissertation München 1972
- 28) N.Wiberg, H.W.Häring und O.Schieda, Angew. Chem. 88, 383 (1976); M.Veith, ibid. 88, 384 (1976)
- 29) H.W.Häring, Dissertation in Vorbereitung
- 30) H.Bock, Z. Naturforsch. 17b, 423 (1962)
- 31) C.G.Pitt und K.R.Skillern, Inorg. Chem. 6, 865 (1967)
- 32) U.Wannagat und C.Krüger, Z. anorg. allgem. Chem. 326, 288 (1964)
- 33) E.Weinberg, Dissertation München 1974
- 34) N.Wiberg, W.-Ch.Joo und W.Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968)
- 35) N.Wiberg, S.K.Vasisht und G.Fischer, Angew. Chem. 88, 257 (1976)
- 36) U.Wannagat, F.Höfler und H.Bürger, Monatsh. Chem. 96, 2038 (1965)
- 37) F.Höfler und U.Wannagat, Monatsh. Chem. 97, 1598 (1966)
- 38) Yu.P.Kitaev, B.I.Buzykin und T.V.Troepol'skaya, Russian Chem. Rev. 39, 441 (1970)
- 39) E.Kühle, B.Anders und G.Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967)
- 40) E.Kühle, Angew. Chem. 81, 18 (1969)
- 41) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, J. Organometal. Chem. 70, 249 (1974)
- 42) W.Schneid, Dissertation München 1977
- 43) B.L.Shaprio, S.J.Ebersole u.a., J. Amer. Chem. Soc. 85, 4041 (1963)
- 44) K.Barlos, G.Hübler, H.Nöth, P.Wanninger, N.Wiberg und B.Wrackmeyer, J. Magn. Resonance, eingereicht
- 45) K.Dickoré und E.Kühle, Angew. Chem. 77, 429 (1965)
- 46) G.Märkl, Phosphorus und Sulfur 3, 77 (1977)
- 47) E.Niecke und R.Kröher, Angew. Chem. 88, 758 (1976)
- 48) E.Niecke und W.Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974)

- 49) O.J.Scherer und N.Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974)
- 50) O.J.Scherer und N.Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974)
- 51) O.J.Scherer und N.Kuhn, J. Organometal. Chem. 82, C3 (1974)
- 52) R.Appel und M.Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975)
- 53) D.Klamann, U.Krämer und P.Weyerstahl, Chem. Ber. 95, 2694 (1962)
- 54) K.-D. Augart, G.Kresze und N.Schönberger, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1457
- 55) A.Gieren und B.Dederer, Angew. Chem. 89, 190 (1977)
- 56) N.Wiberg und K.H.Schmid, Z. Naturforsch. 21b, 1107 (1966)
- 57) N.Wiberg und H.J.Pracht, J. Organometal. Chem. 40, 289 (1972)
- 58) U.Wannagat und H.Niederprüm, Angew. Chem. 71, 574 (1959)
- 59) N.Wiberg und M.Veith, Chem. Ber. 104, 3176 (1971)
- 60) N.Wiberg, S.K.Vasisht, G.Fischer und E.Weinberg, Chem. Ber. 109, 710 (1976)
- 61) N.Wiberg und M.Veith, Chem. Ber. 104, 3191 (1971)
- 62) P.Wanninger, Dissertation München 1976
- 63) A.Rauk, L.C.Allen und K.Mislow, Angew. Chem. 82, 453 (1970)
- 64) W.Walter und H.-W. Lücke, Angew. Chem. 87, 420 (1975)
- 65) H.Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970)
- 66) O.Diels und C.Wulff, Liebigs Ann. Chem. 437, 309 (1924)
- 67) H.Lingmann und K.-H. Linke, Angew. Chem. 82, 954 (1970)
- 68) K.-H.Linke, R.Bimczok und H.Lingmann, Angew. Chem. 83, 437 (1971)
- 69) K.-H.Linke, H.Lingmann, R.Bimczok, H.J.Göhausen und D.Skupin, Angew. Chem. 83, 918 (1971)
- 70) H.Lingmann und K.-H.Linke, Z. Naturforsch. 26b, 1207 (1971)
- 71) K.-H.Linke und D.Skupin, Z. Naturforsch. 26b, 1371 (1971)
- 72) K.-H.Linke, H.J.Göhausen, H.Lingmann und D.Skupin, Chem. Ber. 104, 2343 (1971)
- 73) H.Lingmann und K.-H.Linke, Chem. Ber. 104, 3723 (1971)
- 74) K.-H.Linke, D.Skupin, J.Lex und B.Engelen, Angew. Chem. 85, 143 (1973)

- 75) K.-H.Linke, W.Brandt und H.J.Göhausen, Chem. Ber. 106, 707 (1973)
- 76) K.-H.Linke und R.Bimczok, Chem. Ber. 107, 771 (1974)
- 77) K.-H.Linke, H.G.Kalker, B.Engelen und J.Lex, Z. Naturforsch. 29b, 130 (1974)
- 78) K.-H.Linke und H.G.Kalker, Chem. Ber. 109, 76 (1976)
- 79) K.Seppelt und H.H.Eysel, Z. anorg. allg. Chem. 384, 147 (1971)
- 80) H.Bürger, J. Organometal. Chem. Rev. 3A, 425 (1968)
- 81) K.A.Hooton und A.L.Allred, Inorg. Chem. 4, 671 (1965)
- 82) U.Wannagat und H.Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961)
- 83) U.Wannagat, Adv. Inorg. Radiochem. 6, 225 (1964)
- 84) O.J.Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969)
- 85) S.N.Borisov, M.G.Voronkov und E.Ya.Lukevits, "Organo-silicon heteropolymers and heterocompounds", Plenum Press New York 1970
- 86) C.R.Osthoff und S.W.Kantor, Inorg. Syn. 5, 56 (1957)
- 87) C.R.Osthoff und S.W.Kantor, Inorg. Syn. 5, 55 (1957)
- 88) U.Wannagat, Angew. Chem. 76, 234 (1964)
- 89) K.Witke, P.Reich und H.Kriegsmann, J. Organometal. Chem. 15, 37 (1968)
- 90) U.Wannagat und O.Smrekar, Monatsh. Chem. 100, 750 (1969)
- 91) H.Bürger, K.Burczyk und O.Smrekar, Monatsh. Chem. 100, 766 (1969)
- 92) R.E.Bailey und R.West, J. Organometal. Chem. 4, 430 (1965)
- 93) N.Wiberg und F.Raschig, J. Organometal. Chem. 10, 15 (1967)
- 94) E.Kühle, "The Chemistry of the Sulfenic Acids", G.Thieme Verlag Stuttgart 1973
- 95) U.Wannagat und H.Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962)
- 96) O.Scherer und M.Schmidt, Naturwissenschaften 50, 302 (1963)
- 97) O.Scherer und M.Schmidt, Z. Naturforsch. 18b, 415 (1963)
- 98) O.J.Scherer und J.Wokulat, Z. anorg. allg. Chem. 357, 92 (1968)
- 99) D.Rinne und A.Blaschette, Chemiker-Ztg. 98, 456 (1974)

- 100) A.Meuwesen und R.Gösl, Angew. Chem. 71, 736 (1959)
- 101) R.Gösl und A.Meuwesen, Z. anorg. allg. Chem. 314, 334 (1962)
- 102) O.J.Scherer und G.Wolmershäuser, Z. Naturforsch. 29b, 277 (1974)
- 103) J.Goubeau und J.Jiménez-Barberá, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960)
- 104) Y.Tanaka und Y.Tanaka, Chem. Abstr. 71: 75833 y
- 105) H.Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 294, 113 (1958)
- 106) J.Goubeau und W.D.Hiersemann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 292 (1957)
- 107) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bd. 9, Teil B2, S. 381, Verlag Chemie Weinheim 1960
- 108) E.Kühle, Synthesis 1970, 561; ibid. 1971, 563; ibid. 1971, 617
- 109) G.Zumach und E.Kühle, Angew. Chem. 82, 63 (1970)
- 110) I.Ugi, "Isonitrile Chemistry", Academic Press New York 1971
- 111) L.Malatesta und F.Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals", Wiley-Interscience Publication London 1969
- 112) H.Bredereck, B.Föhlisch und K.Walz, Angew. Chem. 74, 388 (1962)
- 113) I.Hagedorn und U.Eholzer, Angew. Chem. 74, 499 (1962)
- 114) H.Bredereck, B.Föhlisch und K.Walz, Angew. Chem. 76, 580 (1964)
- 115) H.Bredereck, B.Föhlisch und K.Walz, Liebigs Ann. Chem. 686, 92 (1965)
- 116) H.Bredereck, B.Föhlisch und K.Walz, Liebigs Ann. Chem. 688, 93 (1965)
- 117) E.Mueller, R.Beutler und B.Zeeh, Liebigs Ann. Chem. 719, 72 (1968)
- 118) W.P.Fehlhammer, Habilitationsschrift München 1976
- 119) O.J.Scherer und M.Schmidt, Z. Naturforsch. 20b, 1009 (1965)
- 120) U.Wannagat und J.Pump, Angew. Chem. 74, 117 (1962)
- 121) L.Birkofer, A.Ritter und P.Richter, Tetrahedron Lett. 1962, 195

- 122) I.Hundeck, Angew. Chem. 77, 729 (1965)
- 123) R.F.Larrabee, J. Organometal. Chem. 74, 313 (1974)
- 124) M.F.Lappert, J.Lorberth und J.S.Poland, J. Chem. Soc. A 1970, 2954
- 125) D.Seyferth und T.C.Flood, J. Organometal. Chem. 29, C25 (1971)
- 126) N.Wiberg und G.Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977)
- 127) E.Müller, P.Kästner, R.Beutler, W.Rundel, H.Suhr und B.Zeeh, Liebigs Ann. Chem. 713, 87 (1968)
- 128) vgl. hierzu auch I.Ugi in W.Foerst, "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", 1. Aufl., Bd. 4, S. 57, Verlag Chemie Weinheim 1966
- 129) P.Buracas, Diplomarbeit Universität München 1976
- 130) W.I.Patnode und F.C.Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2272 (1945)
- 131) W.P.Fehlhammer, P.Buracas und K.Bartel, Angew. Chem. 89, 752 (1977)
- 132) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 1714 (1966)
- 133) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 21, 1201 (1967)
- 134) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 21, 2061 (1967)
- 135) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 22, 309 (1968)
- 136) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 21, 2571 (1967)
- 137) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 21, 2580 (1967)
- 138) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 22, 1898 (1968)
- 139) J.Moller, U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 22, 2493 (1968)
- 140) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 23, 537 (1969)
- 141) U.Anthoni, O.Dahl, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 23, 943 (1969)

- 142) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 23, 1439 (1969)
- 143) U.Anthoni, Ch.Larsen und P.H.Nielsen, Acta Chem. Scand. 23, 3385 (1969)
- 144) K.Hartke, Arch.Pharm. 299, 174 (1966)
- 145) N.S.Ham und J.B.Willis, Spektrochim. Acta 16, 279 (1960)
- 146) E.van Look, J.-M.Vandensavel, G.L'Abbé und G.Smets, J. Org. Chem. 38, 2916 (1973)
- 147) R.Neidlein und K.Salzmann, Synthesis 1975, 52
- 148) W.Lwowski, R. de Mauriac, T.W.Mattingly und E.Scheiffelle, Tetrahedron Lett. 1964, 3285
- 149) W.S.Wadsworth und W.D.Emmons, J. Org. Chem. 32, 1279 (1967)
- 150) W.Lwowski, R.A. de Mauriac, R.A.Murray und L.Lünow, Tetrahedron Lett. 1971, 425
- 151) K.Seckinger, Helv. Chim. Acta 56, 2061 (1973)
- 152) W.J.S.Lockley, V.T.Ramakrishnan und W.Lwowski, Tetrahedron Lett. 1974, 2621
- 153) V.T.Ramakrishnan und W.Lwowski, Tetrahedron Lett. 1974, 3249
- 154) W.J.S. Lockley und W.Lwowski, Tetrahedron Lett. 1974, 4263
- 155) J.A.Lenoir, L.D.Colebrook und D.F.Williams, Canad. J. Chem. 50, 2661 (1972)
- 156) H.Lecher, M.Wittwer und W.Speer, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1104 (1923)
- 157) M.Kuhn und R.Mecke, Chem. Ber. 93, 618 (1960)
- 158) H.Schrader in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. XI 2, S.746, Fußnote 4
- 159) E.Allenstein und E.Lattewitz, Z. anorg. allg. Chem. 333, 1 (1964)
- 160) H.Bock und K.-L.Kompa, Z. anorg. allg. Chem. 332, 238 (1964)
- 161) E.Schmitz und H.Striegler, J. prakt. Chem. 312, 359 (1970)
- 162) H.Bayer, Dissertation in Vorbereitung
- 163) I.Rupprecht, Angew. Chem. 89, 336 (1977)

- 164) M.Witanowski und G.A.Webb, "Nitrogen NMR", Plenum Press London 1973
- 165) E.Lieber, C.N.R.Rao und J.Ramachandran, Spectrochim. Acta 13, 296 (1959)
- 166) W.Baumeister, Dissertation München 1971
- 167) R.G.Neville und J.J.Mc Gee, Inorg. Syn. 8, 23 (1966)
- 168) R.G.Neville und J.J.Mc Gee, Inorg. Syn. 8, 27 (1966)
- 169) J.J.Mc Bride und H.C.Beachell, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5247 (1952)
- 170) O.J.Scherer und P.Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966)
- 171) O.J.Scherer und R.Wies, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970)
- 172) C.R.Krüger und H.Niederprüm, Inorg. Syn. 8, 15 (1966)
- 173) D.Seyferth, R.L.Lambert und E.M.Hanson, J. Organometal. Chem. 24, 647 (1970)
- 174) G.Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", F.Enke Verlag, Stuttgart 1960
- 175) W.H.Mueller und P.E.Butler, J. Org. Chem. 33, 2111 (1968)
- 176) P.Rajagopalan, B.G.Advani und C.N.Talaty, Org. Syn. 49, 70 (1969)
- 177) G.Kresze und A.Maschke, Chem. Abstr. 57: P 11110 f
- 178) H.Hoerhold und J.Beck, J. Prakt. Chem. 311, 621 (1969)
- 179) G.Wittig und A.Hesse, Org. Syn. 50, 69 (1970)
- 180) J.E.Franz und C.Osuch, J. Org. Chem. 29, 2592 (1964)
- 181) L.F.Audrieth und E.B.Mohr, Inorg. Syn. 4, 29 (1953)
- 182) W.C.Harris, F.L.Glenn und L.B.Knight, Spektrochim. Acta 31 A, 11 (1975)
- 183) C.H.Dungan und J.R. van Wazer, "Compilation of reported F¹⁹-NMR chemical shifts", Wiley-Interscience New York 1970
- 184) K.Itoh, N.Kato und Y.Ishii, J. Organometal. Chem. 22, 49 (1970)
- 185) J.C. Kauer und W.A.Sheppard, J. Org. Chem. 32, 3580 (1967)
- 186) E.Orth, J. Pharm. Sci. 52, 909 (1963)
- 187) J.Kroner, Habilitationsschrift München 1976

- 188) U.Wannagat, C.Krüger und H.Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 314, 80 (1962)
- 189) K.Witke, P.Reich und H.Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 380, 164 (1971)
- 190) K.Itoh, M.Okamura und Y.Ishii, J. Organometal. Chem. 65, 327 (1974)
- 191) L.Birkofer, P.Richter und A.Ritter, Chem. Ber. 93, 2804 (1960)
- 192) C.J.Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical Company INC 1970
- 193) H.Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie", Springer-Verlag Berlin 1966
- 194) A.J.Downs, Spektrochim. Acta 19, 1165 (1963)
- 195) A.H.Nielsen, T.G.Burke, P.J.H.Woltz und E.A.Jones, J. chem. phys. 20, 596 (1952)
- 196) D.C.Moule und C.R.Subramaniam, Canad. J. Chem. 47, 1011 (1969)
- 197) M.J.Hopper, J.W.Russell und J.Overend, J. chem. phys. 48, 3765 (1968)
- 198) J.Goubeau und J.Reyhing, Z. anorg. allg. Chem. 294, 96 (1958)

Lebenslauf

Johannes Gerhard Hübler

geboren am 22. Juli 1947 in Gunzenhausen

Eltern: August Hübler, Molkereimeister i.R.

Wilhelmine Hübler, geb. Enzelberger

1953 - 1959	Volksschule Ursheim, Kreis Gunzenhausen
1959 - 1963	Staatliche Mittelschule Treuchtlingen
Juli 1963	Mittlere Reife
1963 - 1966	Mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium Weißenburg
Juli 1966	Abitur
Oktober 1966 bis März 1968	Ableistung des Grundwehrdienstes beim Bundesgrenzschutz
Ab Mai 1968	Studium der Chemie an der Universität München
März 1970	Diplom-Vorprüfung
September 1972	Diplom-Hauptprüfung
Oktober 1972 bis März 1973	Anfertigung der Diplomarbeit
April 1973 bis Mai 1977	Anfertigung der Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Anleitung von Prof. Dr. N.Wiberg

